Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Metodologia Analítica para Análise de PCBs em Fígado de Peixe do Rio Paraíba do Sul

José Carlos Pires Penteado

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Jorge Moreira Vaz

Orientador

São Paulo

2000

*"Metodologia Analítica para Análise de PCBs em Fígado de
Peixe do Rio Paraíba do Sul"*

JOSÉ CARLOS PIRES PENTEADO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. JORGE MOREIRA VAZ
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. SÉRGIO MASSARO
IQ - USP

Profa. Dra. ROSALINDA CARMELA MONTONE
IO - USP

SÃO PAULO
02 DE MAIO DE 2000.

Eu filho do carbono e do amoníaco,
Monstro de escuridão e rutilância,
Sofro, desde a epigênese da infância,
A influência má dos signos do zodíaco.

*

*

*

Já o verme – este operário das ruínas-
Que o sangue podre das carnificinas
Come, e à vida em geral declara guerra,

Anda a espreitar meus olhos para roê-los,
E há-de deixar apenas os cabelos,
Na frialdade inorgânica da terra!

Psicologia de um Vencido. Augusto dos Anjos

*

*

*

A química feroz do cemitério
Transforma porções de átomos juntos
No óleo malsão que escorre dos defuntos
Com abundância de um *geyser* deletério.

Noite de um Visionário. Augusto dos Anjos

A minha mãe pela existência, pelo convívio enfim por tudo, somado ao incentivo ao longo da passagem de mais uma jornada. A Claudia pela compreensão as coisas do destino.

Ao Prof. Dr. **Jorge Moreira Vaz**, toda a minha gratidão pela sábia e humana, pela confiança, paciência, amizade, apoio e infundáveis ensinamentos registrados nessa dissertação.

Agradecimentos

Aos meus irmãos que estiveram presentes dando apoio e incentivo, a vocês que mesmo distantes mantiveram-se sempre ao meu lado.

À Prof. Dra. Maura Vicenza Rossi, pela etapa de inicialização e incentivo a procura de maiores conhecimentos no mundo da ciência, meus sinceros agradecimentos.

A Prof. Dra. Maria Encarnacion V. Suarez Iha pela acolhida em seu laboratório e amizade no decorrer de todo esse trabalho.

A todos os professores, pós –graduandos e funcionários do Instituto de Química da USP, que colaboraram com sugestões e compartilharam suas amizades durante esses anos.

A FAPESP, CNPq e CAPES, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Os bifenilos policlorados (PCBs) são compostos organoclorados que apresentam 209 congêneres sendo que alguns deles são muito tóxicos. Foram produzidos por mais de 30 anos sendo utilizados principalmente no setor eletro-eletrônico. Devido a legislação brasileira não prever substituição de equipamentos, ainda em funcionamento, que contenham PCBs estes podem tornar-se fontes potenciais de contaminação no ambiente. Neste aspecto a região do Vale do Paraíba, por ter um parque industrial diversificado (químico, eletrônico e mecânico) iniciado na década de 50, pode apresentar essas fontes. O rio Paraíba do Sul é o principal recurso hídrico sendo utilizado para captação de água para abastecimento e também como receptor de efluentes industriais e esgotos domésticos. Nele também é praticada a pesca de subsistência pela população ribeirinha.

Devido as características de bioconcentração no fígado de peixe por organoclorados, decidiu-se utiliza-lo como bioindicador. Assim pode ser verificada a presença de PCBs na região avaliando-se os níveis de contaminação que podem colocar em risco as populações ribeirinhas.

Na metodologia analítica proposta foram encontrados de 48 a 159 ng/g de PCBs totais para a traíra e 12 a 34 ng/g de PCBs totais para o mandi. A recuperação alcançada foi na faixa de 50 a 100%. Os valores do limite de detecção para os 13 congêneres estudados se encontraram na faixa de 1 a 3 ng/g.

Os congêneres mais genotóxicos (PCB 77 e 126) foram encontrados principalmente na traíra com 20 ± 9 ng/g (PCB 77) e 21 ± 3 ng/g (PCB 126), enquanto que o mandi apresentou principalmente o PCB 77 com 8 ± 2 ng/g.

Estas avaliações são preliminares e necessitam de maiores estudos para se determinar a extensão do grau de contaminação e as possíveis fontes de contaminação por estes compostos

ABSTRACT

The chlorinated biphenyls are organochlorinated compound with around 209 congeners some them are very toxic. They were produced during 30 years and used mainly in the eletronic equipment (transformers and capacitors). Brazilian legislation don't obligate the substitution of equipments containing PCBs that are still being used. So this could be a signifincat source of environment contamination.

The industries have settled the Paraíba Valley since 50's that can represent the major source of PCBs. The South Paraíba river main hidric source that has been used caption for water suply and subsistent fishing. It receives also industrial effluents and domestic sewer

In spite of bioconcentration characteristics of organochlorinated in fishes' liver, this organ was decided to be used as bioindicator. PCB's level can be avaliated indiretly, analysing the exposure of some species of fishes, and arevall contamination around the fish population.

From this proposed analytical method total PCBs from traira here found nearly 32 to 143 ng/g in liver and 8 to 26 ng/g in mandi's liver.

The aproached recuperation were about 50 to 100%, the limit detection for these 13 congeners were around 1 to 3ng/g. The most genotoxic congeners were found in traira (PCB 77 20 ± 9 ng/g and PCB 126 21 ± 3 ng/g) and other hand, it was only in mandi PCB 77 8 ± 2 ng/g

These evalutions are preliminar and necessites further studies to determine the extension of contamination and the possibly source these compound's comtamination.

Índice

RESUMO	2
ABSTRACT	4
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS PCBs	12
1.2 ENTRADA DOS PCBs NO AMBIENTE	18
1.3 OCORRÊNCIA AMBIENTAL	20
1.3.1 Atmosfera/Ar	20
1.3.2 Água/Sedimento	21
1.3.3 Biota	21
1.4 ACIDENTES COM PCBs	25
1.4.1 Casos de Yusho(Japão) e Yu-Cheng(Taiwan)	25
1.4.2 Contaminação do Rio Hudson	26
1.4.3 Outros acidentes	28
1.5 ALGUNS ASPECTOS SOBRE EFEITOS TOXICOLÓGICOS DOS PCBs	28
1.6 MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO DOS PCBs	32
1.6.1 Degradação Intencional	33
1.6.2 Degradação por Processos Naturais	34
1.6.3 Degradação Acidental e Ocupacional	36
2 MÉTODOS ANALÍTICOS USUALMENTE EMPREGADOS PARA DETERMINAÇÃO DE PCBs	37
3 PCBs NO BRASIL	41
4 RIO PARAÍBA DO SUL PAULISTA	42

4.1	CARACTERÍSTICAS	42
4.2	FONTES POLUIDORAS	43
4.3	RECURSOS HÍDRICOS	45
5	OBJETIVO	46
6	PARTE EXPERIMENTAL	47
6.1	ESTRATÉGIA PARA AVALIAÇÃO DA REGIÃO	47
6.2	PONTOS DE COLETA	52
6.3	MATERIAL E MÉTODOS	54
6.3.1	<i>Reagentes</i>	54
6.4	PREPARO DAS SOLUÇÕES	54
6.4.1	<i>Preparo das soluções Padrão de PCBs</i>	54
6.4.2	<i>Preparo da solução alcoólica de 10% KOH</i>	55
6.4.3	<i>Preparo da solução NaCl 2%</i>	56
6.5	EQUIPAMENTOS	56
6.6	MÉTODOS	56
6.6.1	<i>Coleta e Armazenagem da amostra</i>	56
6.6.2	<i>Metodologia Cromatográfica</i>	57
6.7	PROCEDIMENTOS	57
6.7.1	<i>Extração</i>	57
6.7.2	<i>Determinação de Lipídeos Totais</i>	58
6.8	CLEANUP	58
6.8.1	<i>Hidrólise</i>	58
6.8.2	<i>Extração líquido - líquido</i>	59
6.8.3	<i>Extração em Fase Sólida</i>	59

6.9	QUANTIFICAÇÃO COM PADRÃO INTERNO PCB 209 -----	60
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	61
7.1	AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA CROMATOGRÁFICA-----	61
7.1.1	<i>Separação e Identificação dos PCBs -----</i>	<i>61</i>
7.1.2	<i>Avaliação do Branco de Solvente -----</i>	<i>62</i>
7.1.3	<i>Avaliação do Limite de Detecção -----</i>	<i>63</i>
7.2	AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRA-----	65
7.2.1	<i>Estudo dos Parâmetros Analíticos -----</i>	<i>65</i>
7.3	DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA -----	68
7.3.1	<i>Avaliação da Porcentagem de Recuperação dos congêneres de PCBs (sem a influência da Matriz) -----</i>	<i>69</i>
7.3.2	<i>Avaliação da Porcentagem de recuperação dos congêneres de PCBs (com a influência da Matriz)-----</i>	<i>70</i>
7.4	AMOSTRAS -----	70
7.4.1	<i>Dados Biométricos-----</i>	<i>72</i>
7.4.2	<i>Resultados -----</i>	<i>75</i>
8	CONCLUSÃO-----	83
9	PERSPECTIVAS FUTURAS-----	84
10	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	85
11	APENDICE	100

Índice de Figuras

FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs) ONDE $n + y \leq 10$	12
FIGURA 2 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS POSSÍVEIS ROTAS DO TRANSPORTE E DESTINOS PARA SUBSTÂNCIAS XENOBIÓTICAS PELA CORRENTE SANGÜÍNEA DE UM PEIXE	24
FIGURA 3 - ESTRUTURAS DE ALGUNS PCBs COPLANARES E DIOXINA TCDD.	29
FIGURA 4 - FORMAÇÃO DO PCDFs (POLICLORO-P-DIBENZO FURANO) DEVIDO A DEGRADAÇÃO TÉRMICA INCOMPLETA DO PCB 101 (2,2',4,5,5'PENTACLORO BIFENIL)[38].	33
FIGURA 5 - PEIXE TRAJÁ (<i>HOPLIAS MALABARICUS</i>).	50
FIGURA 6 - PEIXE MANDI (<i>PIMODELLA EIGNMANNI</i>).	50
FIGURA 7 - MAPA DO RIO PARABÁ DO SUL	53
FIGURA 8 - CROMATOGRAMA DE UMA SOLUÇÃO MISTURA (PCB 30,28,52,101,77,118,105+ 153,138, 6,170,180,209)COM CONC. DE 100ng/N	61
FIGURA 9 - CROMATOGRAMA DO SOLVENTE	63
FIGURA 10 - RECUPERAÇÃO NA EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO, PARA DIFERENTES INTERVALOS E SHAKER, DOS 13 CONGÊNERES DE PCBs NA CONCENTRAÇÃO DE 25NG/ML.	67
FIGURA 11 - VOLUME DE "BREAKTHROUGH" PARA COLUNA PRÉ –EMPACOTADA DE FLORISIL.	68
FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO DOS CONGÊNERES DE PCBs NOS DIVERSOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	78
FIGURA 13 - DISTRIBUIÇÃO DO TOTAL DOS PCBs NAS ESPÉCIMES DE TRAÍRA NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	79
FIGURA 14 - DISTRIBUIÇÃO DO TOTAL DOS PCBs NAS ESPÉCIMES DE MANDI NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	80

Índice de Tabelas

TABELA 1 - CONGÊNERES DE PCBs POSSÍVEIS, N.º DE ISÔMEROS, MASSA MOLECULAR E PORCENTAGEM DE CLORO PARA VÁRIOS ISÔMEROS DE PCBs	13
TABELA 2 - SISTEMA DE IDENTIFICAÇÃO DOS CONGÊNERES DE PCBs.	14
TABELA 3 - USO DOS PCBs CLASSIFICADO DE ACORDO COM O TIPO DE AROCLOR [1].	16
TABELA 4 - MARCAS REGISTRADAS DE PCBs E MISTURAS CONTENDO PCBs [4].	17
TABELA 5 - PORCENTAGEM APROXIMADA DE AROCLOR COM DIFERENTES GRAUS DE CLORAÇÃO [4]	19
TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE CONGÊNERES DE PCBs NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	20
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO DE PCBs E PCDFs NO ACIDENTE DE YUSHO [38].	26
TABELA 8 - TONICIDADE DE ALGUNS PCBs DE INTERESSE EM AMOSTRAS AMBIENTAIS [11]	31
TABELA 9 - DEGRADAÇÃO AERÓBICA DE CONGÊNERES DE PCBs EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO A 4 E 25°C	35
TABELA 10 - CIDADES QUE SÃO ABSTECIDAS PELO RIO PARAÍBA DO SUL NO VALL DO PARAÍBA	43
TABELA 11 - CONGÊNERES DE PCBs A SEREM AVALIADOS.	51
TABELA 12 - TEMPO DE RETENÇÃO (t_R) PARA OS CONGÊNERES ESTUDADOS	62
TABELA 13 - VALORES DE LIMITES DE DETECÇÃO (LD)	64
TABELA 14 - COMPARAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ALCALINA COM USO DO ULTRA-SOM E COM SISTEMA DE REFLUXO.	65
TABELA 15 - MÉDIA DOS VALORES DE RECUPERAÇÃO PARA OS CONGÊNERES ESTUDADOS EM 3 NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO.	70
TABELA 16 - RECUPERAÇÃO DOS CONGÊNERES ESTUDADOS COM EFEITO DA MATRIZ.	71
TABELA 17 - DADOS BIOMÉTRICOS DAS ESPÉCIMES COLETADAS.	72
TABELA 18 - RESULTADO DA QUANTIFICAÇÃO DE PCBs NAS AMOSTRAS.	76
TABELA 19 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PCBs	77

TABELA 20 –PORCENTAGEM EM PESO DOS CONGENERES DE PCBs NAS MISTURAS COMERCIAIS DE

AROCLOR:82

Lista de Abreviaturas

ABNT	— Associação Brasileira de Normas Técnicas
AED	— Detetor de Emissão Atômica
AOAC	— Official Association Analytical Chemists
BRC	— Community Bureau of Reference
CB	— Cloro bifenil
CETESB	— Companhia de Tecnologia e Saneamento de São Paulo
DDT	— 1,1,1 tricloro 2,2 bis (<i>p</i> -cloro fenil) etano
ECD	— Detetor de Captura de elétrons
EROD	— 7 etoxi resofurina o- dietilase
FLORISIL SM	— Silicato de Magnésio
HPA	— Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ITMS	— Espectrometro de Massas com Íon Trap
LD	— Limite de detecção
MDGC	— Cromatografia à Gás Multidimensional
MSPD	— Dispersão Sólida de Matriz
NBR	— Norma Brasileira
K _{ow}	— Coeficiente de Partição Água-Octanol
PCDF	— Policloro dibenzo furano
PCDD	— Policloro dibenzo dioxina
SABESP	— Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SEMA	— Secretaria do Meio Ambiente
SPE	— Extração em Fase Sólida
TCDF	— Tetracloro Dibenzo Furano
TCDD	— Tetracloro Dibenzo Dioxina
TCB	— Tricloro bifenil
TEF	— Fator de Equivalência Toxicológica

1 INTRODUÇÃO

1.1 Definição e características dos PCBs

PCBs (bifenilos policlorados) é o nome genérico dado a classe de compostos organoclorados (Figura 1) resultante da reação do bifenil com cloro anidro na presença de catalisador. Foram sintetizados inicialmente por volta de 1800 na Alemanha, porém sua produção em escala industrial deu-se a partir de 1922 [1].

Figura 1 - Estrutura molecular dos bifenilos policlorados (PCBs) onde $x + y \leq 10$.

Observa-se, através da Figura 1, que a molécula dos bifenilos policlorados pode apresentar diversas substituições possíveis dos átomos de cloro. Estas podem variar de 1 a 10 átomos, obtendo-se 209 moléculas diferentes denominadas congêneres. Apresenta-se na Tabela 1 a distribuição de PCBs em função do número de átomos de cloro na molécula.

A nomenclatura [2,3] para os 209 congêneres de PCBs, adotada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) considera a posição dos átomos de cloro na estrutura bifenila (Figura 1). Apresenta-se na Tabela 2 essa nomenclatura

Diversos estudos evidenciam que dos 209 congêneres possíveis de PCBs somente 130 podem estar presentes nas misturas comerciais[4]. Estas foram produzidas em vários países, com diferentes denominações, tais como: na França com a marca “Phenoclor[®]”; no Japão “Kanechlor[®]”, na Alemanha “Clophen[®]”, na Itália

“Fenclore” e nos Estados Unidos pela Monsanto, a qual foi a principal produtora a nível mundial, com a marca “Aroclor”, sendo comercializado no Brasil com nome “Ascarel” [5,6,7].

Tabela 1 - Congêneres de PCBs possíveis, n.º de isômeros, Massa Molecular e Porcentagem de cloro para vários isômeros de PCBs [8].

Bifenil	Nº de Isômeros	Massa Molecular	% Cloro
Monocloro	3	188.7	18.8
Dicloro	12	223.1	31.8
Tricloro	24	257.5	41.3
Tetracloro	42	292.0	48.6
Pentacloro	46	326.4	54.3
Hexacloro	42	360.9	58.9
Heptacloro	24	395.3	62.8
Octacloro	12	429.8	66.0
Nonacloro	3	464.2	68.7
Decacloro	1	498.7	71.2
Total	209		

A produção de PCBs nos Estados Unidos iniciou-se em 1920 [9] sendo que foram reconhecidos como contaminantes ambientais em 1966 devido a detecção de altas concentrações de substâncias desconhecidas, que posteriormente foram identificadas como PCBs[1], durante a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados.

O pico de produção foi em 1970 com 50.000 toneladas, onde a maior parte foi consumida pela indústria eletrônica. Em 1978 começaram a surgir as primeiras leis americanas restringindo seu uso somente para sistemas fechados como trocadores de

calor[10]. Em 1983 foi publicada lei federal [11] proibindo o uso de PCBs em todo o território americano a partir de 1988.

Tabela 2 - Sistema de identificação dos congêneres de PCBs.

N.º	Monoclorobifenil	Nº	Tetraclorobifenil	N.º	Pentaclorobifenil	Nº	Hexaclorobifenil
1	2	52	2,2',5,5'	106	2,3,3',4,5'	161	2,3,3',4,5',6'
2	3	53	2,2',5,6'	107	2,3,3',4',5'	162	2,3,3',4',5,5'
3	4	54	2,2',6,6'	108	2,3,3',4,5'	163	2,3,3',4',5,6'
	diclorobifenil	55	2,3,3',4'	109	3,3,3',4,6'	164	2,3,3',4',5',6'
4	2,2'	56	2,3,3',4'	110	2,3,3',4',6'	165	2,3,3',5,5',6'
5	2,3'	57	2,3',3',5'	111	2,3,3',5,5'	166	2,3,4,4',5,6'
6	2,3'	58	2,3,3',5'	112	2,3,3',5,6'	167	2,3',4,4',5,5'
7	2,4'	59	2,3',3',6'	113	2,3,3',5',6'	168	2,3',4,4',5',6'
8	2,4'	60	2,3,4,4'	114	2,3,4,4',5'	169	3,3',4,4',5,5'
9	2,5'	61	2,3,4,5'	115	2,3,4,4',6'		heptaclorobifenil
10	2,6'	62	2,3,4,6'	116	2,3,4,5,6'	170	2,2',3,3',4,4',5'
11	3,3'	63	2,3,4',5'	117	2,3,4',5,6'	171	2,2',3,3',4,4',6'
12	3,4'	64	2,3,4',6'	118	2,3',4,4',5'	172	2,2',3,3',4,5,5'
13	3,4'	65	2,3,5,6'	119	2,3',4,4',6'	173	2,2',3,3',4,5,6'
14	3,5'	66	2,3',4,4'	120	2,3',4,5,5'	174	2,2',3,3',4,5,6'
15	4,4'	67	2,3',4,5'	121	2,3',4,5',6'	175	2,2',3,3',4,5',6'
	triclorobifenil	68	2,3',4,5'	122	2',3,3',5'	176	2,2',3,3',4,6,6'
16	2,2',3'	69	2,3',4,6'	123	2',3,4,4',5'	177	2,2',3,3',4',5,6'
17	2,2',4'	70	2,3',4',5'	124	2',3,4,5,5'	178	2,2',3,3',5,5',6'
18	2,2',5'	71	2,3',4',6'	125	2',3,4,5,6'	179	2,2',3,3',5,6,6'
19	2,2',6'	72	2,3',5,5'	126	3,3',4',5'	180	2,2',3,4,4',5,5'
20	2,3,3'	73	2,3',5,6'	127	3,3',4,5,5'	181	2,2',3,4,4',5,6'
21	2,3,4'	74	2,4,4',5'		hexaclorobifenil	182	2,2',3,4,4',5,6'
22	2,3,4'	75	2,4,4',6'	128	2,2',3,3',4,4'	183	2,2',3,4,4',5',6'
23	2,3,5'	76	2',3,4,5'	129	2,2',3,3',4,5'	184	2,2',3,4,4',6,6'
24	2,3,6'	77	3,3',4,4'	130	2,2',3,3',4,5'	185	2,2',3,4,5,5',6'
25	2,3',4'	78	3,3',4,5'	131	2,2',3,3',4,6'	186	2,2',3,4,5,6,6'
26	2,3',5'	79	3,3',4,5'	132	2,2',3,3',4,6'	187	2,2',3,4',5,5',6'
27	2,3',6'	80	3,3',5,5'	133	2,2',3,3',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
28	2,4,4'	81	3,4,4',5'	134	2,2',3,3',5,6'	189	2,3,3',4,5',5,5'
29	2,4,5'		pentaclorobifenil	135	2,2',3,3',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6'
30	2,4,6'	82	2,2',3,3',4'	136	2,2',3,3',6,6'	191	2,3,3',4,4',5',6'
31	2,4',5'	83	2,2',3,3',5'	137	2,2',3,4,4',5'	192	2,3,3',4,5,5',6'
32	2,4',6'	84	2,2',3,3',6'	138	2,2',3,4,4',5'	193	2,3,3',4',5,5',6'
33	2,3,4'	85	2,2,3,4,4'	139	2,2',3,4,4',6'		octaclorobifenil
34	2',3,5'	86	2,2',3,4,5'	140	2,2',3,4,4',6'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4'	87	2,2',3,4,5'	141	2,2',3,4,5,5'	195	2,2',3,3',4,4',5,6'
36	3,3',5'	88	2,2',3,4,5,6'	142	2,2',3,4,5,6'	196	2,2',3,3',4,4',5',6'
37	3,4,4'	89	2,2',3,4,6'	143	2,2',3,4,5,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
38	3,4,5'	90	2',3,4',5'	144	2,2',3,4,5',6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6'
39	3,4',5'	91	2,2',3,4',5'	145	2,2',3,4,6,6'	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
	tetraclorobifenil	92	2,2',3,5,5'	146	2,2',3,4',5,5'	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
40	2,2',3,3'	93	2,2',3,5,6'	147	2,2',3,4',5,6'	201	2,2',3,3',4',5,5',6'
41	2,2',3,4'	94	2,2,3,5,6'	148	2,2',3,4',5,6'	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
42	2,2',3,4'	95	2,2',3,5',6'	149	2,2',3,4',5',6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6'
43	2,2',3,5'	96	2,2,3,6,6'	150	2,2',3,4',6,6'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
44	2,2',3,5'	97	2,2',3',4,5'	151	2,2',3,5,5',6'	205	2,3,3',4,4',5,5',6'
45	2,2',3,6'	98	2,2',3',4,6'	152	2,2',3,5,6,6'		nonoclorobifenil
46	2,2',3,6'	99	2,2',4,4',5'	153	2,2',4,4',5,5'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6'
47	2,2',4,4'	100	2,2',4,4',6'	154	2,2',4,4',5,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
48	2,2',4,5'	101	2,2',4,5,5'	155	2,2',4,4',6,6'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
49	2,2',4,5'	102	2,2',4,5,6'	156	2,3,3',4,4',5'		decaclorobifenil
50	2,2',4,6'	103	2,2',4,5',6'	157	2,3,3',4,4',5'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
51	2,2',4,6'	104	2,3,3',4,4'	158	2,3,3',4,4',6'		
		105	2,3,3',4,4'	159	2,3,3',4,5,5'		
				160	2,3,3',4,5,6'		

Devido ao grande número de congêneres possíveis aos PCBs, as formulações que foram comercializadas constituem-se por misturas com quantidade de átomos de cloro variável. No caso das misturas denominadas Aroclor a identificação foi feita por 4 dígitos. Os dois primeiros representam a estrutura central: 12 para bifenila policlorada (PCB), 54 para tricloro bifenil (TCB) e 44 ou 25 para misturas de PCB com TCB, contendo respectivamente 60% ou 75%. Os dois últimos dígitos representam a quantidade de cloro existente na mistura. Desta forma a mistura denominada por Aroclor 1242 contém bifenila policlorada (12) com 42% de cloro em peso.

A grande disseminação de produtos contendo PCBs deve-se principalmente a suas propriedades físico-químicas. Dentre elas destacam-se: alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Isto possibilitou o emprego de misturas técnicas contendo PCBs em diversos setores industriais como pode ser observado na Tabela 3.

Estima-se que devido ao grande emprego de PCBs a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas. Pode-se estimar que cerca de 40% (300.000 toneladas) entrou para o ambiente desde 1920 e que os 60% restantes ainda estão em uso, principalmente em equipamentos eletro-eletrônicos, antigos, com diversas denominações como pode ser observado na Tabela 4.

No Brasil, nunca houve produção de PCBs, todo produto existente foi importado principalmente dos Estados Unidos. As restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981. Essa

portaria estabelece, entre outras coisas, a proibição de fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional. Entretanto permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou a troca do fluido dielétrico por produto isento de PCBs. Esta portaria também proíbe o descarte de PCBs ou produtos contaminados em cursos d'água; exposição de equipamentos contendo PCBs a intempéries, além de regulamentar o local de instalação dos equipamentos que contenham PCBs que ainda estejam funcionando.

Tabela 3 - Uso dos PCBs classificado de acordo com o tipo de Aroclor [1].

Uso de PCBs	Tipo de Aroclor
Capacitores Elétricos	1221,1254
Transformadores Elétricos	1242,1254,1260
Bombas de Vácuo	1248,1254
Turbinas de Transmissão de Gás	1221,1242
Fluidos Hidráulico	1232, 1242, 1248, 1254, 1260
Resinas Plastificante	1248, 1254, 1260, 1262, 1268
Adesivos	1221, 1232, 1242, 1248, 1254
Plastificante para Borracha	1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1268
Sistema de Transferencia de Calor	1242,
Aditivo anti – chama	1254, 1260
Óleos de corte, lubrificantes, Pesticida ^a	1254
Papel Carbono	1242

^a utilizados como conservantes.

Além dessa Portaria, há a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, do Ministerio do Interior, de 10 de junho de 1983, que disciplina as condições a serem observadas no manuseio, armazenagem e transporte de PCBs e/ou resíduos contaminados. Há também, a norma ABNT/NBR 3871 que estabelece orientação para o manuseio, embalagem, rotulação, armazenagem e transporte de PCBs para

transformadores e capacitores; níveis de contaminação permitidos em equipamentos novos, equipamentos em operação, além de valores para manutenção e descarte dos fluidos e equipamentos elétricos que contenham PCBs.

Tabela 4 - Marcas registradas de PCBs e misturas contendo PCBs [4].

Aceclor (t)	Disconon (c)	PCBs
Apirolio (t,c)	Dk (t,c)	Phenoclor (t,c)
Aroclor (t,c)	Duconol (c)	Polychlorinated biphenyl
Arubren	Dykanol (t,c)	Polychlorobiphenyl
Asbestol (t,c)	EEC - 18	Pydraul
Ascarel	Elemex (t,c)	Pyralene (t,c)
Bakola 131 (t,c)	Eucarel	Pyranol (t,c)
Biclor (c)	Fenchlor (t,c)	Pyrochlor (t)
Chlorextol (t)	Hivar (c)	Saf - T - Kuhl (t,c)
Chlorinated Biphenil	Hydol (t,c)	Santotherm FR
Chlorinated Diphenil	Inclor	Santovac 1 e 2
Chlorinol	Inerteen (t,c)	Siclonyl (c)
Chlorobiphenyl	Kanechlor (t,c)	Solvol (t,c)
Clophen (t,c)	Kennechlor	Sovol
Clorphen (t)	Montar	Therminol FR
Delor	Nepolin	
Diactor (t,c)	No - Flanol (t,c)	
Dialor (c)	PCB	

(t) usado em transformador

(c) usado em capacitor

Neste particular as companhias distribuidoras de energia elétrica são potenciais fontes de contaminação, devido a grande quantidade de resíduos contendo PCBs que são gerados durante a substituição de equipamentos antigos. Por exemplo a Eletropaulo contabilizou, em 1997, um total de 562 toneladas de Ascarel [12] e Furnas, também declarou um total de 136 toneladas do mesmo produto [13]

Entretanto não se tem idéia do montante de equipamentos contendo PCBs que ainda estão em uso em outras Estatais ou na iniciativa privada.

Este estoque de PCBs precisa ser inventariado e acima de tudo seu armazenamento e destruição devem ser permanentemente fiscalizados, prevenindo a contaminação do ambiente

1.2 Entrada dos PCBs no Ambiente

Embora a produção e uso de muitos compostos organoclorados tenha sido banida de alguns países, consideráveis quantidades de PCBs podem estar armazenadas em áreas de depósitos de resíduos nesses países. Calcula-se que cerca de 15% da produção mundial de PCBs estejam em países em desenvolvimento. Algumas legislações ambientais restringem o uso de novos equipamentos elétricos com PCBs, mas permitem o uso de equipamentos antigos que contenham PCBs até o término de sua vida útil, tornando-se assim possíveis fontes de contaminação ambiental [14].

As mais importantes e prováveis rotas de contaminação de PCBs no ambiente são

- Acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluidos contendo PCBs;
- Vaporização de componentes contaminados com PCBs;
- Vazamentos em transformadores; capacitores ou trocadores de calor ,
- Vazamento de fluidos hidráulicos contendo PCBs;
- Armazenamento irregular de resíduo contendo PCBs ou resíduo contaminado;
- Fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs;
- Efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos.

O destino e comportamento dos congêneres de PCBs no ambiente é influenciado pelas suas propriedades físico-químicas, principalmente a volatilidade, solubilidade em água e lipofilicidade. Congêneres menos clorados possuem pressão de vapor e solubilidade em água maiores do que os mais clorados, os quais são mais lipofílicos. Estas diferenças exercem um grande efeito na persistência dos congêneres individuais e seu coeficiente de partição entre os diferentes compartimentos ambientais. Além disso, as fontes dominantes de PCBs são as formulações técnicas, e suas composições variam em função da quantidade de cloro na molécula.

Apresenta-se na Tabela 5 as composições de Aroclor[®] mais comercializadas, onde a quantidade cloro varia de 18,8 a 68,8%.

Tabela 5 - Porcentagem aproximada de Aroclor com diferentes graus de cloração {4}.

n ° de cloros na molécula	Cloro (%)	Aroclor						
		1221	1232 ^a	1016	1242	1248	1254	1260
0	0	10	-	-	-	-	-	-
1	18.8	50	26	2	3	-	-	-
2	31.8	35	29	19	13	2	-	-
3	41.3	4	24	57	28	18	-	-
4	48.6	1	15	22	30	40	11	-
5	54.4	-	-	-	22	36	49	12
6	59.0	-	-	-	4	4	34	38
7	62.8	-	-	-	-	-	6	41
8	66.0	-	-	-	-	-	-	8
9	68.8	-	-	-	-	-	-	1

^a Cinco por cento não identificado

1.3 Ocorrência ambiental

1.3.1 Atmosfera Ar

A entrada de PCBs e outros poluentes PCDD e PCDF na atmosfera dá-se principalmente devido a combustão e volatilização de material organoclorado, isto faz com que sejam transportados para áreas remotas como o continente Antártico [15] e Ártico [16]. Na atmosfera os PCBs e outros poluentes estão distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado [17]. Esta distribuição é influenciada principalmente pela temperatura ambiente e pressão de vapor do analito. Em geral, os PCB contendo até 5 átomos de cloro são encontrados predominantemente na fase gasosa, enquanto os congêneres contendo mais que 6 átomos de cloro são encontrados no material particulado Tabela 6.

Tabela 6 - Distribuição de congêneres de PCBs no material particulado atmosférico [18]

PCBs	% Particulado
3 - Cl	7.3
4 - Cl	16.7
5 - Cl	34.7
6 - Cl	58.3
7 - Cl	66.2
8 - Cl	79.5

A concentração de PCBs na atmosfera, em clima tropical, varia de 74 a 46000pg/m³, dependendo da distancia da fonte de emissão. Estes valores são comparáveis aos determinados em ambientes urbanos na America do Norte e Europa

[14]. Alguns estudos em ambientes fechados, sugerem que a contaminação do homem por PCBs presentes na atmosfera representam até 64% da exposição total [19]

1.3.2 *Água Sedimento*

A diversidade de contaminantes através de descarga industrial urbana nos corpos d'água tornam o ambiente aquático um importante reservatório global para a reciclagem de compostos orgânicos hidrofóbicos [20]. Os PCBs e outros poluentes são incorporados a água principalmente através de pontos de descarga industrial e urbana nos rios, lagos e águas costeiras. Desse modo onde a correnteza é mais forte, ocorre uma maior dispersão dos poluentes além da maior mobilidade do sedimento contaminado.

Isso torna as trocas entre as interfaces ar-água e sedimento-água cruciais para o entendimento da mobilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos. Os principais fatores que afetam esta distribuição são a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento, a área de contato e os grandes valores coeficiente de partição octanol-água [21,22]. Os PCBs podem representar até 85% do total de resíduo organoclorado encontrado no sedimento [23]

1.3.3 *Biota*

Devido a grande estabilidade química e a ampla disseminação de produtos contendo PCBs, principalmente na primeira metade deste século, tornam-se possível encontra-los de forma ubíqua preponderantemente devido a descarga direta ou indireta

tais como solos ou sedimentos atuam como reservatório destes contaminantes, possibilitando a contaminação da biota. Algumas espécies vegetais, embora possuindo baixos valores de biomagnificação e não apresentarem metabolização de congêneres de PCBs, absorvem esses compostos refletindo o grau de contaminação do ambiente [24].

Compostos químicos persistentes, como PCBs, entram na cadeia alimentar devido as suas propriedades físico químicas. Ao longo da cadeia alimentar sofrem processo de bioconcentração e biomagnificação. Bioconcentração vem a ser o processo onde há acúmulo do contaminante resultante da absorção e eliminação simultânea. Biomagnificação resulta do processo de acúmulo da concentração do contaminante nos tecidos dos organismos vivos na passagem de cada nível trófico da cadeia alimentar. O potencial de biomagnificação do contaminante na cadeia trófica é determinado pela lipoficidade dos congêneres de PCBs, pela estrutura e pela dinâmica da cadeia alimentar onde a concentração do contaminante aumenta com o nível trófico. Espécies predadoras apresentam tendência a altos fatores de bioacumulação de PCBs em relação a suas presas [25,26]

1.3.3.1 Peixes

Diversas substâncias tais como pesticidas, TCDD e PCBs são potencialmente tóxicas aos seres vivos. Estas são geralmente insolúveis em água, mas são prontamente solúveis em lipídeos (lipossolúveis), associando-se portanto, as reservas de gordura dos animais. Dentre eles, os peixes, por fazerem parte da dieta de outros animais (águia, ursos, etc.) podem contribuir para a biomagnificação dos PCBs [27]. Isso faz com que o risco de exposição ao homem a compostos orgânicos mutagênicos

presentes nos peixes seja cerca de 100 vezes maior em relação a água [28]. Essa bioacumulação refere-se portanto, ao acúmulo de contaminantes nos tecidos dos organismos através de qualquer via, incluindo: ingestão e contato direto com a água, alimento e sedimento contaminado. Isso faz com que a alimentação esteja entre os principais meios de exposição de PCBs para o homem [29,30,31,32,33], embora existam outras rotas de exposição [19,34].

Apresentam-se na Figura 2, uma proposição para as possíveis rotas de assimilação de compostos xenobióticos pelos peixes através da água ou pelos seus hábitos alimentares. Após ser absorvida pelas brânquias ou pelo intestino, a substância é geralmente ligada a uma proteína e transportada pelo sangue tanto para um local de armazenamento, como por exemplo a gordura ou fígado para transformação e/ou armazenamento. Se for transformada no fígado, pode permanecer ali armazenada, ou ser excretada pela bile e fezes ou passar para a corrente sanguínea para possível excreção pelos rins ou brânquias, ou ainda ser armazenada em tecidos extra-hepáticos.

O fator de acumulação de uma substância no corpo dos organismos vai depender do balanço entre as taxas de assimilação, metabolização e excreção. A fase de assimilação pode ser considerada fundamental para o processo de bioacumulação, pois é a fase na qual as substâncias químicas são introduzidas nos organismos.

Nos peixes, existem quatro possíveis rotas de entrada: brânquias, alimentos, pele e pela água ingerida. As brânquias e os alimentos são as principais rotas de entrada. No caso dos PCBs a taxa de assimilação varia conforme o número de átomos de cloro e sua distribuição na molécula congênere. Os PCBs com poucos de átomos de cloro e baixo valor K_{ow} são mais rapidamente excretados, enquanto que PCBs com grande quantidade de átomos de cloro na molécula são excretados mais lentamente [35]

Figura 2 - Diagrama esquemático das possíveis rotas do transporte e destinos para substâncias xenobióticas pela corrente sanguínea de um peixe [36].

Existem outros fatores que influenciam a bioacumulação dos PCBs pelos peixes tais como: posição na cadeia trófica, sua idade e o seu teor de lipídeos. Esses fatores também estão relacionados com seu habitat e comportamento que podem ser modificados devido as mudanças climáticas da região [37].

1.4 Acidentes com PCBs

1.4.1 *Casos de Yusho(Japão) e Yu-Cheng(Taiwan)*

Em 1968, no Japão mais de 1600 pessoas envolveram-se em um grande acidente ambiental, devido ao consumo acidental de óleo de arroz que fora contaminado com PCBs, PCDF e PCT oriundo de um trocador de calor. Este episódio foi conhecido como Yusho [38], devido ao nome do óleo de arroz. Um outro acidente semelhante aconteceu em Yu-cheng com contaminação de fluidos industriais KC-400 e KC-500 no óleo de arroz em 1979 o qual apresentou a quantidade de 196µg/g para PCBs Total.

A síndrome epidêmica causada pela ingestão do óleo de arroz contaminado é avaliada como a mais importante análise dos malefícios a saúde humana causada por compostos clorados aromáticos sem a extrapolação de experimentos em animais de laboratório [39].

Os sintomas apresentados pelas vítimas foram: fadiga, dor de cabeça, dores com inchaço, inibição do crescimento e dentição, anemia, problemas sanguíneos, redução da condução nervosa, erupção na pele, despigmentação, dor nos olhos, entre outros.

Embora as análises do sangue e tecidos das vítimas de ambos acidentes, quando comparadas com as de trabalhadores expostos e com as de indivíduos normais apresentassem níveis de PCBs similares o que mesmo não aconteceu com a concentração de PCDF, que foi consideravelmente maior (Tabela 7).

Tabela 7 - Concentração de PCBs e PCDFs e no acidente de Yusho [38].

Material	PCBs (ppm ^b)	PCDFs (ppm ^b)	PCBs/PCDFs
Kanechlor 400 não usado	1 000.000	Ca 20	50.000
óleo Yusho	ca 1.000	5	200
paciente Yusho			
tecido adiposo	1,3	0,009	144
fígado	0,05	0,013	4

^b base total

Estudos realizados com crianças de 8 a 16 anos, nascidas de mães que consumiram óleo contaminado em 1979 em Yu-cheng, mostram efeitos como declínio da função do sistema imunológico que resultaram no aumento das doenças infecciosas. Estas crianças mostraram alta frequência de bronquite, gripe nos seis primeiros meses e infecções no ouvido e trato respiratório para crianças acima de 6 anos [40].

Em ambos os acidentes, no Japão e Taiwan, observou-se o aumento na incidência de câncer no fígado devido possivelmente ao aquecimento dos PCBs no óleo de arroz causando a formação de furanos (TCDF) [38].

1.4.2 Contaminação do Rio Hudson

O rio Hudson situa-se no extremo oeste americano tem cerca de 1200Km de comprimento sendo praticamente navegável em toda sua extensão. Nasce nas montanhas ao norte do Estado de Nova York desembocando ao sul no oceano Atlântico próximo a ilha de Manhattan. É um dos principais recursos hídricos do

extremo oeste americano com grande diversidade ictiológica (cerca de 100 espécies). Constitui-se numa importante ligação com os Grandes Lagos e o Estado de Michigan, sendo utilizado para o transporte marítimo. Em 1947 a empresa G.E. (General Electric Company) inicia suas atividades na produção de capacitores elétricos com duas plantas situadas ao norte do rio Hudson. Em sua linha de produção era empregado principalmente Aroclor 1242 e 1016 como fluido dielétrico na fabricação dos capacitores no período 1966 a 1976, onde o consumo de Aroclor pela G.E., representou 15% das vendas domésticas da Monsanto nos Estados Unidos. A emissão de efluente contaminado com PCBs pela G.E., no rio Hudson teve um fluxo cerca de 14Kg/dia por mais de 30 anos até o encerramento de suas atividades naquele local.

Somente em 1969 foram detectados PCBs em peixes do rio Hudson e a partir de 1975 o fato foi encarado como um “sério problema ambiental” [41]. Entretanto já era tarde de mais e o rio estava comprometido, apresentando concentrações de PCBs muito acima das permitidas pela legislação na época. Como consequência todo o consumo e comercialização de peixes do rio foram proibidos. A maior parte dos PCBs estava aderida no sedimento fino da barragem de Fort Edwards próximo as duas fábricas da G.E. Devido a problemas estruturais estas barragens foram removidas em 1973, proporcionando o transporte do sedimento contaminado para o baixo Hudson.

No início da década de 80, a G.E., foi obrigada a investir na recuperação do rio Hudson. Desde então a concentração de PCBs tem sido monitorada. Na água a concentração de PCBs dissolvidos era da ordem de 0.1 a 0.2µg/L em 1970, sendo que atualmente foi reduzida para 0.05 a 0.1µg/L. No mesmo período a concentração de PCBs no sedimento era da ordem 1.000µg/g, ocorrendo um decréscimo para a faixa de

0,08 a 1,41µg/g expresso em PCBs totais. Destes há maior concentração dos congêneres com elevada quantidade de cloro [42].

1.4.3 *Outros acidentes*

A contaminação do ambiente por PCBs ou suas formulações também pode ocorrer durante incêndios, onde devido a combustão incompleta podem ser formados alguns compostos com elevado grau de toxicidade. Este risco é muito grande principalmente em construções antigas. Por exemplo em 1981 um princípio de incêndio envolvendo transformador contendo Aroclor 1254 no escritório de Binghampton no estado americano de Nova York causou grande contaminação de trabalhadores devido ao produto da combustão ter invadido o sistema de ventilação espalhando-se por toda a área [43]. Essa combustão incompleta também pode ser resultado do processo de separação de metais em transformadores e capacitores que contenham PCBs promovido por desmanches ou trabalhadores na reciclagem de metais. Eletricistas, bombeiros e trabalhadores de demolição da construção civil também pertencem ao grupo de indivíduos os quais estão sujeitos a serem afetados pelos efeitos dos PCBs. Isso tem chamado atenção das autoridades devido ao risco existente no ambiente de trabalho [44].

1.5 Alguns Aspectos sobre efeitos Toxicológicos dos PCBs

Desde 1950 havia interesse pela poluição provocada por DDT e compostos organomercuriais, isso devido a possíveis evidências de malefícios da utilização destes compostos [45]. O mesmo não ocorria com os PCBs que devido ao seu uso

predominantemente industrial não chamava atenção principalmente por não terem sido constatados quaisquer problemas devido ao uso destes compostos. Desta forma somente a partir de 1966 os PCBs foram considerados como poluentes do meio ambiente. Os efeitos toxicológico e bioquímicos das misturas e congêneres individuais têm sido estudados principalmente em peixes [46,47], células de mamíferos [48] e até mesmo no homem [11].

O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs depende fundamentalmente de sua conformação espacial. Esta conformação classifica-se em planar e coplanar, sendo definida pelo número e posição dos átomos de cloro na molécula dos PCBs. A conformação planar apresenta átomos de cloro na posição *orto* na molécula do PCB, enquanto que na conformação coplanar não existem átomos de cloro nesta posição. Apresenta-se na Figura 3 as estruturas de congêneres coplanares de PCBs e TCDD.

Figura 3 - Estruturas de alguns PCBs coplanares e dioxina TCDD.

A conformação coplanar é considerada a mais tóxica possuindo ação semelhante a da dioxina TCDD, que é considerada como padrão de referência toxicológica. O mecanismo de ação da TCDD e dos PCBs com estruturas coplanares é do tipo 3 metil colantreno devido ao modo de ação enzimática no fígado provocada pelo citocromo P450, enquanto o mecanismo de indução tipo Fenobarbital depende da indução da função oxidativa da atividade do hidrocarboneto aril hidrolilase ou então com mecanismo tipo misto [50].

Os efeitos toxicológicos dos congêneres de PCBs são avaliados comparando-se com os efeitos da TCDD. Isso é possível devido a similaridade estrutural dos congêneres dos PCBs com a estrutura TCDD. Apresenta-se na Figura 3 as estruturas de congêneres coplanares de PCBs e TCDD

Baseando-se nesse critério foi adotado o TEF (Fator de Equivalência Toxicológica) para os PCBs, que relaciona o potencial toxicológico do congênere de PCB com a TCDD. Apresentam-se na Tabela 8 os valores de TEF além de outros dados toxicológicos para alguns congêneres de PCBs.

Tabela 8 - Toxicidade de alguns PCBs de interesse em amostras ambientais [11]

PCB	Classificação	Toxicidade Ocorrência	Mecanismo Toxicológico	TEF
126	C	A/F	MC	0.1
169	C	A/F	MC	0.01
77	C	A/F	MC	0.0005
105	P	M/F	M	0.0001
114	P	T	NA	0.0005
118	P	M/F	M	0.0001
123	P	M/F	NA	0.0001
156	P	M/F	M	0.0005
157	P	M/F	NA	0.0005
167	P	M/F	NA	0.00001
189	P	M/F	NA	0.0001
170	P	M/F	M	0.0001
180	P	M/F	F	0.0001
128	P	A/F	M	NA
138	P	A/F	M	NA
87	P	M/F	F	NA
99	P	M/F	F	NA
183	P	M/F	F	NA
194	P	M/F	F	NA
37	P	T	NA	NA
81	P	T	NA	NA
44	P	F	NA	NA
119	P	T	NA	NA
70	P	F	NA	NA
158	P	T	NA	NA
74	P	F	NA	NA
168	P	T	NA	NA
151	P	F	NA	NA

P = Planar
C = Coplanar
A = Altamente Tóxico
M = Muito Tóxico
T = Tóxico

F = Ocorre Frequentemente
MC = Metil Colantreno
M = Misto
F = Fenobarbital
NA = Não Disponível

Estudos toxicológicos realizados em cobaias tem demonstrado que a contaminação por PCBs pode alterar principalmente as funções reprodutivas dos organismos. Foram observados distúrbios na maturação sexual e feitos teratogênicos [38] trazendo como consequência a degradação da progênia.

No ambiente estes efeitos podem se propagar ao longo de toda a cadeia trófica, através da bioacumulação afetando todas as espécies [49].

Nos seres humanos as consequências de contaminação por PCBs somente podem ser avaliadas no caso de exposição em acidentes ou então por exposição ocupacional. Nestes os principais sintomas observados foram: cloracne, hiperpigmentação, problemas oculares, além da elevação do índice de mortalidade por câncer no fígado e vesícula biliar [11].

1.6 Métodos de Degradação dos PCBs

Devido a grande estabilidade química os PCBs são compostos de difícil destruição sendo necessário procedimentos específicos tais como: processos químicos, termicos ou bioquímicos. Estes procedimentos, denominados intencionais, devem ser perfeitamente controlados para evitar a formação de compostos como TCDD e TCDF.

A degradação dos PCBs pode ser classificada em intencional onde geralmente é empregada alta temperatura ou processos catalíticos. Em conjunto com estes processos encontram-se a degradação natural que é limitada a um número restrito de congêneres e a degradação acidental.

1.6.1 Degradação Intencional

O método mais consagrado para eliminação de grandes quantidades de PCBs é a incineração em altas temperaturas. Contudo, devido as dificuldades inerentes a este processo, existe a possibilidade da formação de compostos secundários altamente tóxicos [50]. Dentre estes podem ser destacados a formação de PCDF devido ao processo de queima incompleta dos PCBs com o possível mecanismo de formação na Figura 4.

Figura 4 - Formação do PCDFs (policloro-p-dibenzo furano) devido a degradação térmica incompleta do PCB 101 (2,2',4,5,5' pentacloro bifenil) [38].

As principais etapas envolvidas nesta proposição são: mecanismo 1 envolve a eliminação de dois átomos de cloro na posição *orto* da molécula do PCB; mecanismo 2 envolve a perda para HCl e a substituição de cloro 3,3'; mecanismo 3 envolve a perda para HCl e o mecanismo 4 envolve a perda de hidrogênio.

Além do processo de incineração tem sido desenvolvidas metodologias alternativas para a destruição de PCBs. Dentre estas destacam-se decomposição catalítica básica (BCD) [51] que consiste na conversão de PCBs em compostos menos agressivos sem a produção de dioxinas e o método por microndas [52], processo aplicado preferivelmente a solos contaminados onde ocorre a desorção dos PCBs para destruição posterior. Outro processo bastante promissor é a degradação radiolítica [53] onde é empregado radiação de alta energia.

1.6.2 Degradação por Processos Naturais

Contaminantes organoclorados tais como PCBs, PCDD e PCDF entram na atmosfera devido principalmente a combustão de compostos orgânicos na presença de cloro molecular. Na atmosfera estes compostos encontram-se distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado o que influencia sua remoção da troposfera. Nesta região da atmosfera a fotólise é o processo químico mais significativo para a degradação dos PCBs, onde estão envolvidas inúmeras reações [54] que dependem do número de átomos de cloro na molécula dos congêneres de PCBs.

A degradação biológica é também um importante método natural de remoção de PCBs do ambiente, podendo ocorrer tanto por processos anaeróbicos como aeróbicos. Em ambos, a remoção do substituinte é a chave principal para sua

biodegradação já que este processo de desalogenação reduz a toxicidade dos PCBs. Eles ocorrem amplamente na natureza, no entanto estão limitados ao número de átomos de cloro e sua posição na molécula do PCB. Estudos de biodegradação aeróbica de PCBs em amostras de sedimento contaminado evidenciam a especificidade de alguns microorganismos para mono, di, e tricloro bifenilas [38]

Isto pode ser observado Tabela 9 onde apresentam-se a degradação aeróbica de sedimentos contaminados com PCBs, contendo átomos de cloro simultaneamente nas posições *para* ou então nas posições *orto* degradados pela bactéria *Alcaligenes eutrophus* H850.

Tabela 9 - Degradação aeróbica de congêneres de PCBs em amostras de sedimento a 4 e 25°C [55]

PCB	Congênere degradado ^a	Congênere não degradado
Monoclorobifenil		2 - CB
Diclorobifenil	2,3 - CB	
	2,4 - CB	
	2,5 - CB	2,6 - CB
	2,2 - CB	
Triclorobifenil	2,3 - CB	
	2,4 - CB	4,4 - CB
	2,3,2 - CB	2,3,6 - CB
	2,3,3 - CB	2,3,4 - CB
	2,4,2 - CB	
	2,4,3 - CB	2,4,4 - CB
	2,5,2 - CB	2,6,2 - CB
	2,5,3 - CB	2,6,3 - CB
	2,5,4 - CB	2,6,4 - CB
	3,4,2 - CB	3,4,4 - CB

Já a biodegradação anaeróbica por bactérias tem sido um importante artifício aplicado em sedimentos contaminados de vários rios. Essa biodegradação aplica-se no processo de substituição do átomo de cloro pelo hidrogênio na estrutura bifenil, nas posições *meta* e *para*, com rendimento entre 10 e 90%. Os processos de biodegradação anaeróbica *in situ* e *ex situ* do Aroclor 1242, por microorganismos *Desulfomonile Tiedjei*, tem sido estimulado pela presença de FeSO_4 para a desalogenação [56].

1.6.3 Degradação Acidental e Ocupacional

Casos extremos de degradação ocorrem quando equipamentos elétricos são expostos ao fogo, seja por incêndios em prédios antigos que possuam equipamentos elétricos com PCBs ou por processo de extração de metais em capacitores e transformadores nos desmanches. Em ambos os casos os PCBs passam por um processo de queima incompleta onde parte é dispersa no ambiente e parte pode ser transformada em PCDD e PCDF. Este é um ponto extremamente controverso pois para que ocorra a formação dos furanos, conforme proposição de mecanismo apresentado na Figura 4, é necessário a presença de cloro molecular como é constatado em incinerador de lixo [57,58].

2 Métodos Analíticos usualmente Empregados para Determinação de PCBs

A poluição antrópica apresentada pelas misturas técnicas de PCBs distribui-se amplamente na biosfera, podendo ocasionar efeitos tóxicos na biota além de disseminar-se por outros compartimentos. Cada um destes pode conter até 60% dos 209 congêneres possíveis de PCBs, isto devido as propriedades físico químicas apresentadas pelas misturas técnicas. O grande número de congêneres de PCBs, aliado a complexidade das matrizes ambientais foram os principais obstáculos para sua determinação até a década de 70, onde a separação era insuficiente devido ao emprego de colunas cromatográficas empacotadas. Assim a avaliação da contaminação do compartimento por PCBs limitava-se ao perfil cromatográfico apresentado

Em 1984 todos os 209 congêneres de PCBs foram sintetizados e com a utilização de cromatografia a gás com coluna capilar [59] foram obtidos e os índices de retenção relativa para todos os isômeros.

Com o obstáculo da separação dos congêneres ultrapassado foi sugerido que a determinação de todos os congêneres de PCBs contidos em uma matriz ambiental poderia ser desnecessária. Isto se deve principalmente a necessidade de simplificar a metodologia analítica empregada e a baixa concentração de alguns congêneres.

Usualmente a quantificação de PCBs envolve procedimentos para a remoção de interferentes que podem ser divididos em duas etapas: extração e cleanup. O processo de extração consiste em remover o analito da matriz a ser analisada, preferivelmente separando-os dos compostos polares possivelmente contidos na amostra. No caso de solos e sedimentos os métodos mais usados são a extração por

soxhlet [60,61], extração com ultra-som [62] e centrifugação [62]. Para material particulado atmosférico emprega-se usualmente extração por soxhlet [17,19,22,63]. No caso de amostras líquidas o método mais empregado é a extração em fase sólida empregando colunas empacotadas com Amberlite XAD-2 [17,63]. Em amostras de biota os métodos mais empregados são extração por soxhlet [64,65,66] e extração em fluido super crítico [67,68].

A etapa seguinte de preparação das amostras consiste no processo de cleanup que tem por objetivo eliminar interferentes presentes no extrato da matriz. Diversos fatores influenciam esta etapa, porém a composição da matriz e a concentração esperada de PCBs definem a complexidade dos procedimentos empregados. No caso de solos e sedimentos o enxofre apresenta-se como o principal interferente sendo removido utilizando-se cobre em pó como adsorvente [55,60], outros interferentes como gorduras podem ser eliminados por processos de hidrólise alcalina [21]. Diversos adsorventes tem sido utilizados e dentre eles podem-se citar: Alumina [21], alumina/AgNO₃ [62], Florisil [69] e Sílica [61].

Para amostras de origem biológica o processo cleanup é geralmente dispendioso e laborioso devido a quantidade de interferentes presentes. No caso de amostras com baixo teor de lipídeos, apenas a extração em fase sólida com Florisil [70,71] pode ser suficiente. Enquanto que para outros tipos de amostras podem ser necessários procedimentos mais complexos envolvendo sequencialmente etapas de hidrólise [72,73], etapas de extração líquido-líquido e por fim percolação por adsorventes como alumina, Florisil, sílica ou carbono [9,33,74,75,76,77] para remoção de interferentes.

Após o término da etapa de remoção de interferentes (cleanup) o extrato é submetido a quantificação. Usualmente a técnica mais empregada é a cromatografia a

gás, com coluna capilar, e detecção por captura de elétrons (ECD). Essa técnica subdivide-se duas etapas: separação e detecção. O processo de separação ocorre devido a interação de cada congênere de PCB com a fase líquida que recobre o interior da coluna. Estas interações dependem da polaridade da fase líquida permitindo a resolução dos congêneres de PCBs ao longo da coluna. A eficiência dessa seletividade pode chegar aproximadamente a uma centena de congêneres com a otimização das condições cromatográficas [63,93]. As similaridades físico químicas de alguns congêneres de PCBs são o grande obstáculo para a separação. Em alguns casos podem ocorrer a coeluição de congêneres similares [78,79] sendo necessário empregar duas colunas com polaridades diferentes. Este artifício é bastante prático também quando tem-se a presença de pesticidas organoclorado como interferentes. Outra alternativa para resolução do problema de coeluição tem sido o uso de cromatografia a gás multidimensional (MDGC) [80]. Essa alternativa tem-se mostrado muito eficiente na análise quantitativa de 47 congêneres diversos incluindo coplanares e planares, com coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) semelhantes [81].

A detecção cromatográfica apresenta-se como a parte fundamental da metodologia analítica pois converte o sinal químico em sinal elétrico. O detetor de captura de elétrons (ECD) [64,69,35,82,61] é o mais utilizado para análise de PCBs devido a sua grande sensibilidade e seletividade para compostos halogenados. Suas principais desvantagens são: sensibilidade a ftalatos, resposta não linear para grandes concentrações e variação de resposta para grupos homólogos de PCBs. Isso pode ser minimizado avaliando-se a faixa de linearidade do ECD, que devido às suas características de funcionamento tem sua sensibilidade afetada pelo número de átomos

de cloro no composto. Sua temperatura de operação e a presença de traços de oxigênio nos gases [83] também são fatores que afetam sua performance.

Outro detetor que tem se destacado, principalmente devido a sua especificidade, é o emissão atômica (AED). Produzido desde 1989 é considerado como uma técnica seletiva de elemento, o qual usa plasma para desintegrar compostos eluídos na coluna transformando-os em átomos excitados, que emitem energia na região visível sendo captada por fotodiodos. As principais vantagens são: alta seletividade para PCBs (e outros compostos clorados) e a possibilidade de determinação da fórmula empírica e calibração independente por composto [84]. A seguir a espectroscopia de massa acoplada a cromatografia a gás [21,39,85,86] tem sido muito empregada devido a um aumento de sensibilidade, propiciada pelos avanços tecnológicos implementados, apresentando limites de detecção similares ao ECD. Dentre estes o detector de massa com analisador tipo Ion Trap (ITD) [87] apresenta limites de detecção aceitáveis e tem sido muito utilizado na resolução da coeluição dos congêneres PCB 77 e 110 utilizando-se coluna pouco polar [111].

Embora existam métodos não cromatográficos [38] para determinação de PCBs estes são limitados a caracterização das misturas técnicas. Em amostras onde é necessário sensibilidade e especificidade métodos bioquímicos tem se mostrado promissores. Nestes casos são avaliadas as respostas fisiológicas e bioquímica produzidas por estes compostos em biomarcadores. O biomarcador molecular mais empregado é o citocromo P450, encontrado principalmente no fígado de organismos aquáticos, o qual tem como sua função principal a oxigenação dos compostos xenobióticos lipofílicos alterando a atividade da enzima 7-etoxi resofurina o-dietilase (EROD) [88,89,90].

3 PCBs no Brasil

No Brasil os dados estatísticos apresentados por órgãos governamentais responsáveis pela entrada de PCBs no país são conflitantes quando comparados com dados fornecidos pela iniciativa privada [46]. Os Estados Unidos da América foi o maior fornecedor de PCBs para todo o parque industrial brasileiro, onde o setor elétrico-eletrônico entre outros foi o principal consumidor. Como as leis brasileiras [91,92,93] não obrigam a substituição de equipamentos contendo Ascarel[®] estes tornam-se fontes em potencial de contaminações. Devido a isto pelo menos um acidente que ocorreu em 1996 na cidade de Irajá no Estado do Rio de Janeiro, poderia ter sido apenas um ato de vandalismo. Durante este episódio uma subestação do metrô foi invadida e depredada por moradores do local, o que ocasionou o vazamento de 400 litros de Ascarel provenientes de dois transformadores. Neste evento foram intoxicados cerca de 9 moradores, sendo que suspeita-se da morte de uma criança que apresentara manchas avermelhadas por todo o corpo dois dias depois do vazamento do Ascarel [94,95]. A imprensa também relata o vazamento em 1987 de 10 mil litros de Ascarel, na subestação da Furnas Centrais Elétricas S A que atingiu o solo e contaminou funcionários [96].

Em análise de amostras de óleo isolante de capacitores e transformadores proveniente empresas nacionais geradoras de energia constatou-se a presença de 96% desses óleos continham misturas de Aroclor com teores bastante diversos entre 3 mg/Kg até resultados superiores a 1000 mg/Kg [97].

Apesar de todo o risco que os PCBs representam, principalmente devido a falta de controle mais rigoroso e um inventário preciso da situação no país, somente na década

de 80 [45] é que foram iniciadas as primeiras avaliações sobre o impacto do uso de PCBs. Associado a carência de informação sobre PCBs encontra-se o risco potencial de existir em nosso país grandes parques industriais instalados próximas a regiões ricas em recursos naturais. Neste aspecto destaca-se o Estado de São Paulo, notadamente seu interior, rico em recursos hídricos e detentor do maior parque industrial da América Latina. Contudo apesar dos riscos e da existência de certa preocupação pelos órgãos de fiscalização, como a CETESB e órgão de abastecimento como SABESP, foram feitos apenas estudos que abrangem os pesticidas organoclorados [98].

4 Rio Paraíba do Sul - Paulista

4.1 Características

O Rio Paraíba do Sul localiza-se entre a Serra do Mar e da Mantigueira, no vale do Paraíba. É o principal recurso hídrico [99] desta região atravessando 33 cidades e abastecendo cerca de 1,6 milhão de habitantes [100]. Apresenta-se na Tabela 10 as cidades abastecidas pelo rio Paraíba do Sul no Vale do Paraíba.

O rio nasce na Serra do Mar e passa por dois reservatórios (Paraíbuna e Santa Branca) mantendo uma vazão mínima de $93 \text{ m}^3/\text{s}$, atravessando a seguir inúmeras cidades recebendo afluentes em seus 330 km de extensão. Desemboca na represa do Funil no Estado do Rio de Janeiro, com uma vazão de $140 \text{ m}^3/\text{s}$ e posteriormente deságua no oceano Atlântico, na bacia de Campos, no Estado do Rio de Janeiro. Sua área de drenagem é de $14\,230 \text{ km}^2$ e muito de seus afluentes percorrem centros urbanos onde fazem parte da rede de macro drenagem das cidades.

Tabela 10 – Cidades que são abastecidas pelo rio Paraíba do Sul no Vale do Paraíba.

• Aparecida	• Igaratá	• Queluz
• Arapeí	• Jacareí	• Redenção da Serra
• Areias	• Jambeiro	• Roseira
• Bananal	• Lagoinha	• Santa Branca
• Caçapava	• Lavrinhas	• Santa Isabel
• Cachoeira Paulista	• Lorena	• São José do Barreiro
• Canas	• Monteiro Lobato	• São José dos Campos
• Cruzeiro	• Natividade da Serra	• São Luís do Paraitinga
• Cunha	• Pindamonhangaba	• Silveiras
• Guararema	• Piquete	• Taubaté
• Guaratingueta	• Potim	• Tremembé

A qualidade de suas águas é monitorada pela CETESB com uma rede de 7 estações que determinam os parâmetros que compõe o índice de qualidade das águas (IQA). Entretanto, neste índice, não estão incluídas a determinação de compostos organoclorados [101]

4.2 Fontes Poluidoras

As cargas poluidoras[102] de origem doméstica dos municípios da bacia do rio Paraíba do Sul são lançadas “*in natura*” no rio, por cerca de 24 cidades que não possuem qualquer tipo de tratamento de esgoto

Cerca de 3.000 indústrias, dos mais diversos setores, tais como: papel e celulose, eletrônica, alimentícia, química, petroquímica e automobilística, entre outras, estão instaladas nas proximidades do rio. No entanto apenas 19 indústrias são responsáveis por 90% da carga orgânica lançada e se localizam nos primeiros 100 km do rio

Outra fonte poluidora a ser considerada é a disposição inadequada de resíduos sólidos domésticos (cerca de 783 ton/dia), geralmente muito próximos aos cursos da água. São ao todo 25 cidades que não possuem um local adequado para destinar o seu lixo, podendo ser carregado pelas enxurradas, contaminando os lençóis freáticos

Além disso, a rede superficial da bacia do rio Paraíba do Sul não está preparada para conduzir o excedente dos volumes precipitados (chuvas), mesmo com a utilização dos reservatórios reguladores de Santa Branca e Paraibuna. Não é possível evitar a inundação das 29 cidades vizinhas ao rio Paraíba do Sul e seus afluentes, tornando-se assim um principal alvo de recepção de poluentes.

Devem-se consideradas ainda outras fontes poluidoras tais como.

- "run off" (despejo carregado pelas chuvas),
- uso de fertilizantes e agrotóxicos em geral;
- acidentes na malha viária .
- despejo de resíduos de animais proveniente de zona rural;
- eventual acidente nuclear em Angra dos Reis .

4.3 Recursos Hídricos

A presença de fontes de água doce é sempre um fator determinante para se iniciar o estabelecimento das cidades. Normalmente os rios além de propiciar água em abundância podem fornecer energia e alimento.

A pesca acaba sendo uma das primeiras atividades de subsistência de uma população ribeirinha.

No caso do rio Paraíba do Sul a pesca é explorada de forma artesanal. Apesar dos esforços de repovoamento, promovidos por órgãos governamentais, com espécies nativas, constatou-se uma grande diminuição na quantidade e no número de espécies pescadas a partir do médio Paraíba, onde concentra-se a grande massa populacional e industrial. Isso pode ser explicado por fatores como: extração de areia (196 pontos de areia cadastrados pela CETESB com extração de 1 000.000 m³/mensal, a maior do Estado em leito do rio), derrames de óleos, graxas e lubrificantes das extratoras de areia, bem como, despejos de resíduos domésticos e industriais.

Já o abastecimento de água urbano para as principais cidades do Vale do Paraíba é feito por captação de água superficial do rio Paraíba do Sul. Deve-se ressaltar que este também é receptor de todo o complexo de efluentes industriais e domésticos da região acarretando em um sério risco a saúde da população.

Além disso parte da energia consumida na região é produzida pelos reservatórios de Paraibuna com capacidade de geração na ordem de 86MW e Santa Branca com 60MW.

5 Objetivo

Considerando-se que :

- Os PCBs e os pesticidas organoclorados de modo característico tem efeito de bioacumulação ao longo da cadeia trófica.
- Os PCBs além de terem comportamento ubiquo tem seu uso industrial fazendo com que possam estar presentes em regiões industrializadas como o Vale do Paraíba.
- O rio Paraíba do sul por ser o principal recurso hídrico dessa região tem sua qualidade monitorada, embora a determinação de organoclorados não esteja inclusa.

Os objetivos básico deste trabalho foram :

- Desenvolvimento da metodologia analítica empregada
- Avaliação de duas espécies peixes para serem empregadas como bioindicador da presença de PCBs no ambiente aquático.
- Estudar a ocorrência e a distribuição dos congêneres de PCBs nos peixes em diversos pontos ao longo do rio Paraíba do Sul

6 Parte Experimental

6.1 Estratégia para avaliação da região

O comportamento ubíquo de contaminantes ambientais tais como os PCBs fazem com que eles estejam presentes em diversos compartimentos do meio ambiente. A presença dos PCBs no meio ambiente depende de suas propriedades físico-químicas e das características inerentes e específicas entre os compartimentos e suas propriedades físicas - químicas. A biota por possuir propriedades como biomagnificação [103] e bioconcentração talvez seja o compartimento que mais evidencie a presença desses contaminantes. Estas propriedades podem servir de critério na escolha para uma possível avaliação do impacto ambiental devido a presença de PCBs no ecossistema. Em 1969 [41] foi detectada a presença de PCBs no rio Hudson, isso só foi possível empregando-se espécies de peixes como bioindicadores. Outros estudos tem ido além dessa proposta e avaliado o fígado como órgão bioconcentrador de compostos de alta lipossolubilidade [104,105,106] como os PCBs. Desta forma a estratégia para a avaliação preliminar do impacto ambiental da presença de PCBs no Rio Paraíba do Sul é fazer uma estimativa da concentração destes em fígado de espécies ictiológicas endêmicas do rio.

O critério para escolha das espécies ictiológicas a serem estudadas obedeceram os seguintes itens

- Avaliação da composição ictiológica do médio e baixo rio Paraíba do Sul [107];
- Indicação do Departamento de Repovoamento do rio Paraíba do Sul junto a CESP (Paraibuna- SP),
- Os hábitos alimentares dos peixes;

- Biodisponibilidade das espécies nos pontos de coleta através de pesquisa de campo efetuado juntamente com pontos de venda e pescadores da região;
- Representatividade por espécies ictiológica na dieta alimentar da população piraquara no baixo rio Paraíba do Sul;

Através do estudo dos itens acima foram selecionados duas espécies:

Hoplias malabaricus: Traíra (Figura 5) é um peixe neotrófico, de grande distribuição geográfica, ocorrendo em quase todas as bacias hidrográficas da América do sul. Habita exclusivamente água doce, preferindo viver em águas paradas ou de pouca correnteza, nas margens ou pequenas profundidades, sobre fundos de lama e em áreas abrigadas por vegetação aquática. A traíra tem extraordinário poder de adaptação, sendo capaz de resistir as condições mais adversas. Para se manter viva, a traíra necessita de pequenas quantidades de oxigênio, o que reflete uma adaptação aos ambientes das águas lânticas, pobres deste gás. Possui cavidade bucal ampla e terminal, com os lábios superior e inferior bastante delgados. O palato apresenta duas fileiras de denticulos cônicos, sendo cada uma em forma de “V”. Os dentes mandibulares são fortes, cônicos e de tamanho diversos, característicos de espécie predadora [108]. As traíras quando na forma de alevinos alimentam-se de insetos, mas quando se tornam adultas, atingindo o comprimento total de 100mm que pode ocorrer entre 4-5 meses de idade sua dieta é predominantemente peixe/fragmento de peixe. Ao contrário da maioria dos peixes, durante o período de reprodução não interrompe sua atividade de alimentação. No primeiro ano de vida a traíra alcança de 170 a 230 mm de comprimento total, podendo chegar até 270 mm; no segundo ano tem cerca de 300 mm, atingindo 350mm no terceiro ano [109]. Chega a representar o topo da cadeia

alimentar do rio Paraíba do Sul embora existam outras espécies também no topo da cadeia alimentar, mas seu habitat restringe-se a pontos isolados no rio

Pimodella eigenmanni: . A espécie *Pimodella eigenmanni* (Figura 6) conhecida como Mandi pelos pescadores da região, tem poucas informações científicas específicas limitando-se as dados informais e características básicas. A família *Pimolodidae*, a qual pertence, é bastante diversificada com cerca de 300 espécies. Grande parte dessas espécies habitam quase toda a América do Sul e Central e Sul do México. Seu corpo é desprovido de escamas sendo recoberto por uma grossa camada de pele. Possui três nadadeiras frontais sustentadas por forte e pontiaguda aresta ossea que lhe serve como defesa de possíveis predadores. Possui crânio achatado com três pares de ponteiros que lhe são muito úteis no tato para procura de alimentos. Tem hábito noturno e alimenta-se principalmente do substrato do sedimento e dos organismos bentônicos, como do plâncton [110]

Neste sentido com o objetivo de iniciar uma investigação do grau de contaminação por PCBs do rio Paraíba do Sul, empregando-se o fígado de peixe como bioindicador, foram selecionados os congêneres mais representativos dentre os 209 possíveis

Os critérios para essa seleção envolveram fatores que relacionaram a toxicidade [64,46,111], abundância em matrizes ambientais [15], tempo de residência no ambiente [65,104] para os diversos congêneres possíveis. Além desses critérios também foram adotados os congêneres recomendados pela Community Bureau of Reference (BRC) [80]. Apresenta-se na Tabela 11 os congêneres selecionados.

Figura 5 – Peixe Traíra (*Hoplias malabaricus*).

Figura 6 – Peixe mandi (*Pimodella eignmanni*).

Tabela 11 - Congêneres de PCBs a serem avaliados

nº IUPAC	NOME	FÓRMULA	Cl	FATOR
28	2,4,4' triclono ro bifenil	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	3	B
30	2,4,6 tricl or obifenil	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	3	A
52	2,5,2',5' tetr ac lorobifenil	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	B
77 ^a	3,4,3',4' tetr ac lorobifenil	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	T
101	2,4,5,2',4' pent ac lorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	B
105	2,3,4,3',4' pent ac lorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	P/T
118	2,4,5,3',4' pent ac lorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	B
126 ^a	3,4,5,3',4' pent ac lorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	T
138	2,3,4,2',4',5' hex ac lorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	B
153	2,4,5,2',4',5' hex ac lorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	B/T
170	2,3,4,5,2',3',4' hept ac lorobifenil	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	7	P
180	2,3,4,5,2',4',5' hept ac lorobifenil	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	7	P

^a congêneres coplanares.

T = toxicidade

P = persistência

A = abundância

B = BRC

6.2 Pontos de Coleta

Os pontos de coleta foram determinados em função da sua representatividade na captação de resíduos de origem industrial e doméstico. Serão amostrados 3 pontos estratégicos do rio, que estão descritos abaixo e mostrados no mapa da região, representado na Figura 7.

O **PONTO I**, localizado próximo a represa de Paraibuna, será o ponto inicial, pois nele não se tem uma massa populacional expressiva, não podendo ser caracterizado como centro industrial, onde espera-se detectar níveis baixos de PCBs.

O **PONTO II**, localizado próximo a cidade de Jacareí, é caracterizado pela grande massa populacional, onde, espera-se detectar níveis de PCBs mais elevados que no ponto I, em função da carga de esgotos.

O **PONTO III** - localizado no ponto alto do rio, próximo a cidade de Pindamonhangaba, é caracterizado por ser a somatória de toda a carga da região. Este ponto representa o estado final do rio antes de desembocar no reservatório do Funil, no Rio de Janeiro.

Figura 7 - Mapa do rio Paraíba do Sul constando os pontos de coleta e a qualidade das águas monitorado pela CETESB [112].

6.3 Material e Métodos

6.3.1 Reagentes

Os solventes utilizados foram grau pesticida e de procedência Mallinckrodt. Os demais reagentes foram grau PA e com procedência Merck. Os cartuchos de celulose (33 x 80 mm), empregados na extração com sistema soxhlet, foram de procedência Schleicher & Schuell (S&S). As colunas de Florisil Bakerbond (SPE 6 mL/ 1g), empregadas na etapa de cleanup, foram de procedência J.T. Baker. As soluções padrão individuais dos congêneres de PCBs (28,30, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 170, 180,209), de concentração 10 mg/L em isoctano, foram de procedência Dr. Ehrenstorfer sendo mantidas sob refrigeração a -20°C .

6.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES

6.4.1 Preparo das soluções Padrão de PCBs

6.4.1.1 Solução estoque dos 12 congêneres de PCBs com concentração igual a 500ng/mL.

Para o preparo da solução de estoque inicialmente foram retirados os padrões dos congêneres de PCBs (28, 30, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 170 e 180) com concentração igual a 10 $\mu\text{g/mL}$ do freezer, aguardando-se que os mesmos atinjam a temperatura ambiente. A seguir transferiu-se com auxílio de microseringa 500 μL de cada congênere de PCBs, para um balão volumétrico de 10mL e completou-se o volume com hexano GP. Tem-se assim a solução estoque dos 12 congêneres de

PCBs (28, 30, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 170 e 180) com concentração igual a 500ng/mL. Esta solução é armazenada sob refrigeração a -20°C.

6.4.1.2 Solução Mistura de 12 congêneres de PCBs com concentração igual a 250 ng/mL

Para o preparo da solução mistura de 12 congêneres PCBs (28, 30, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 170 e 180) com concentração igual a 250 ng/mL, transferiu-se com auxílio de microseringa 500µL da solução estoque de 500ng/mL dos congêneres de PCBs para um balão volumétrico de 1mL e completou-se o volume com hexano GP. Esta solução é armazenada sob refrigeração a -20°C.

6.4.2 Preparo da solução alcóolica de 10% KOH

Mantem-se um copo becker de 500mL com 100mL de água deionizada sob banho com gelo e transfere-se lentamente e com cuidado 50g de hidróxido de Potássio P.A. previamente pesado, agita-se até ter uma completa dissolução deixa a solução esfriar e a seguir transfere-se essa solução para um erlenmeyer de 1000mL com tampa e completa-se o volume ate 500mL com etanol P.A.

6.4.3 *Preparo da solução NaCl 2%*

Pesa-se 20 gramas de cloreto de sódio PA em um copo becker de 250mL acrescenta-se aproximadamente 200mL de água deionizada e com auxílio de um bastão de vidro dissolve-se completamente o sal e transfere-se a solução para um balão volumétrico de 1000mL completando-se o volume com água deionizada

6.5 EQUIPAMENTOS

Para o processo de extração empregou-se um sistema de soxhlet da Glass Col, com 6 unidades, modelo RJ 30424. Utilizou-se, também, um banho de ultra-som da Branson modelo 1210. Para a evaporação e concentração das amostras empregou-se um roto-evaporador à vácuo da Buchi modelo R 114, acoplado a banho Buchi modelo B 480. No processo de cleanup, empregou-se sistema manifold à vácuo da J.T.Baker, com 12 unidades, modelo SPE-12G. Para a quantificação dos PCBs, empregou-se um cromatógrafo à gás da Varian modelo 3800, acoplado ao autosampler modelo 8200 e com detetor de captura de elétrons. A aquisição e o tratamento de dados foram efetuados pelo software Star Workstation versão 4.51.

-

6.6 Métodos

6.6.1 *Coleta e Armazenagem da amostra*

Os peixes foram coletados por meio de rede de espera, anzol ou espinhaço nos locais determinados. Após capturados os peixes foram submetidos ao exame

biométrico e procedeu-se a retirada do fígado o qual foi envolvido em papel alumínio, previamente limpo com hexano. A seguir coloca-se em frasco de vidro fechado, devidamente etiquetado, conservando-o sob freezer até o momento da análise.

6.6.2 Metodologia Cromatográfica

As separações cromatográficas foram efetuadas em coluna capilar com 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e recoberta com filme de metilsilicone (DB1) com 0,25µm de espessura. O programa gradiente térmico foi: 58°C (2 min.) @ 50 °C/min. 130°C (5,7 min.) @ 40 °C/min. 220 °C @ 5°C/min. 260°C (16 min.) @ 40°C/min 310°C (10 min.) Foi utilizado o fluxo constante de 2,2mL/ min de Hélio como gás de arraste. A temperatura do detetor foi de 300°C e o injetor 250°C. Foi injetado 1µL de amostra, no modo splitless durante 1min, com injetor automático

6.7 Procedimentos

6.7.1 Extração[64]

Os fígados dos peixes foram homogeneizados formando uma amostra composta, contendo de 4 a 13 espécimes, conforme o local da coleta. A seguir cerca de exatamente 5g desta amostra pesados e previamente homogenizados com sulfato de sódio anidro. A seguir a mistura foi transferida para um cartucho de celulose do sistema de extração Soxhlet. Em um balão de fundo redondo de 250 mL adiciona-se

130 mL de diclorometano GP e aquece-se por 4 horas a 45°C. Após o término da extração deixa-se esfriar o extrato determinando-se seu volume.

6.7.2 *Determinação de Lipídeos Totais*

A determinação de lipídeos totais foi efetuada utilizando-se a técnica de evaporação de solvente sob temperatura controlada. Conhecido o volume do extrato do item 6.5.1 são transferidos 4ml, com auxílio de uma pipeta volumétrica, para um pesa filtro previamente tarado. Esse pesa filtro é mantido a temperatura de 80°C por 10 horas para a evaporação de solvente e então ser novamente pesado. A quantidade de lipídeos é determinada pela diferença de massas obtidas.

6.8 Cleanup

6.8.1 *Hidrólise*

Ao restante do extrato obtido no item 6.5.1 foi adicionado 1 mL de hexano e com o auxílio de um roto-evaporador efetua-se a concentração a 40°C até um volume final de aproximadamente 1 mL. A seguir o extrato é tratado com 100 mL de solução de KOH etanólica em banho de ultra-som por 60 min a 50°C.

6.8.2 *Extração líquido – líquido*

Após o término da hidrólise deixa-se a solução atingir a temperatura ambiente e a seguir adiciona-se 100 mL de água deionizada. A solução resultante é transferida para um funil de separação e adiciona-se 50 mL de hexano. Agita-se vigorosamente em shaker com cerca de 50% da potência por 7 minutos e deixa-se em repouso durante 30 minutos. Repete-se o mesmo procedimento mais duas vezes.

As três porções são reunidas em um funil de separação e adicionam 100 mL de solução aquosa de cloreto de sódio 2%. A seguir agita-se vigorosamente por 3 min e deixa-se em repouso durante 30min, desprezando-se a fase aquosa. O mesmo procedimento deve ser repetido mais duas vezes.

6.8.3 *Extração em Fase Sólida*

Concentra-se a solução de hexano resultante da fase 6.6.2, com auxílio de um roto-evaporador a vácuo, para um volume final de aproximadamente 2 mL. Em seguida, percola-se o extrato orgânico por uma coluna SPE de Florisil (6 mL/1g) [72,113] previamente condicionada com hexano. A seguir, elui-se a coluna de Florisil com 6 mL de hexano e transfere-se o eluato resultante para um frasco de pré-concentração Kuderna Danish e concentra-se até o volume até 4 ml com hexano.

6.9 Quantificação com padrão interno PCB 209

Retira-se e transfere-se uma alíquota de 500 μL do extrato da fase 6.6.3 para um vial e a seguir adiciona-se 2.5 μL da solução padrão PCB 209 à 10 $\mu\text{g/mL}$. Finalmente injeta-se 1 μL dessa solução final no cromatógrafo à gás com a metodologia do item 6.6.2 para a análise e quantificação dos PCBs. A avaliação foi efetuada comparando-se as áreas do padrão com as da amostras, injetando-se sequencialmente padrão-amostra-padrão. Caso ocorra uma diferença maior que 5% entre os padrões a sequência é re-injetada.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Avaliação da metodologia Cromatográfica

7.1.1 Separação e Identificação dos PCBs

Uma mistura de 100ng/mL dos congêneres (PCB 30,28,52,101,77,118,105, 153,138,126,180,170,209) foi submetida a metodologia cromatográfica item 6.6.2 resultando no cromatograma da Figura 8 com os tempos de retenção para os congêneres de PCBs apresentados na Tabela 12.

Figura 8 - Cromatograma de uma solução mistura (PCB 30,28,52,101,77,118,105+ 153,138,126,180,170,209) com conc. de 100ng/g

Tabela 12 - Tempo de retenção (t_r) para os congêneres estudados.

Pico	PCB	t_r (min.)	Pico	PCB	t_r (min.)
1	30	14.244	7	105+153	26.806
2	28	15.644	8	138	29.584
3	52	16.689	9	126	30.371
4	101	20.581	10	180	37.49
5	77	22.643	11	170	39.475
6	118	24.760	12	209	50.472

Observa-se na Figura 8, coeluição dos congêneres PCB 105 e PCB 153 devido a baixa seletividade [72] apresentada pela coluna empregada. Para que seja contornado esse problema empregou-se a somatória da área desses picos cromatográficos

7.1.2 Avaliação do Branco de Solvente

Devido a necessidade de se efetuar a determinação de PCBs em baixas concentrações e do método de tratamento da amostra ser composto por diversas etapas podem ocorrer a formação de artefatos analíticos. Esses artefatos podem interagir durante a quantificação cromatográfica, mascarando a presença dos 13 congêneres de PCBs propostos. Apresenta-se o cromatograma do branco do solvente da Figura 9 após passar pela metodologia de tratamento da amostra.

Figura 9 - Cromatograma do solvente.

Os resultados da Figura 9 evidenciam a variação da linha base, apresentando presença de alguns interferentes que podem ser desprezados devido a sua amplitude, o qual não tem uma interferência significativa na análise dos 13 congêneres propostos. Portanto para que se obtenha uma confiabilidade foram feitos branco do método para cada série de amostras.

7.1.3 Avaliação do Limite de Detecção

Os resultados de otimização da metodologia analítica para avaliação do limite de Detecção (LD) e com e sem a influencia da matriz, para uma relação sinal ruído de três igual a três [114] apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de Limites de detecção (LD) em ng/mL.

PCB	LD ^a	LD ^b
28	1	1
30	1	1
52	1	1
77	2	2
101	2	1
105+153	3	1
118	1	2
126	2	2
138	2	1
170	2	2
180	1	1
209	1	2

^a solução mistura de PCBs a 25ng/g

^b amostra de peixe com spike de 25ng/g

Nas condições cromatográficas empregadas no item 6.6.2 obteve-se valores relativamente semelhantes para todos os 13 congêneres de PCBs na faixa de 1 a 3ng/g com e sem a influência da matriz.

7.2 Avaliação da Preparação de Amostra

7.2.1 Estudo dos Parâmetros Analíticos

7.2.1.1 Hidrólise Alcalina

Os resultados da otimização da metodologia analítica no processo de hidrólise alcalina estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Comparação processo de hidrólise alcalina com uso do ultra-som e com sistema de refluxo. Resultados do percentual de recuperação.

	25ng/ml		50ng/ml		100ng/ml	
	Ultrassom	Refluxo	Ultrassom	Refluxo	Ultrassom	Refluxo
PCB 30	109.1	99.6	94.2	68.1	141.9	155.1
PCB 28	119.7	111.2	108.0	68.7	143.9	125.0
PCB 52	109.1	100.4	103.3	71.8	97.5	96.4
PCB101	87.2	83.2	101.5	67.8	86.4	86.9
PCB 77	109.1	88.0	98.6	72.5	88.0	104.7
PCB 118	104.2	86.0	86.5	64.5	98.0	82.4
PCB 105+153	89.1	72.4	96.5	80.4	65.4	92.7
PCB 138	91.1	84.0	80.5	61.5	64.0	73.3
PCB 126	86.9	65.2	79.0	58.6	65.3	75.1
PCB 180	107.8	66.0	73.9	53.3	65.0	84.1
PCB 170	27.7	102.0	20.9	59.6	17.5	74.1
PCB 209	67.3	56.0	65.5	47.3	32.8	54.2

Os resultados apresentados na Tabela 14 para o processo de hidrólise alcalina em meio etanólico com o uso do ultra-som e para o sistema de refluxo convencional, para diferentes níveis de concentração, evidenciam um comportamento de estabilidade

similar para os 13 congêneres de PCBs estudados, não apresentando perdas significativas para os 3 níveis de concentração (25, 50 e 100ng/ml) avaliados. Entretanto o processo empregando o sistema convencional de refluxo apresentou valores de recuperação bem menores que o sistema com ultra-som para os níveis de concentração 25 e 50ng/ml para a maioria dos congêneres estudados. Entretanto o processo empregando ultra-som não é eficiente para os PCBs 170 e 209, para este último observa-se valores de recuperação baixos para ambos os sistemas.

7.2.1.2 Extração líquido – líquido

Os resultados da otimização da metodologia analítica no processo da extração líquido-líquido estão apresentados na figura 10. Para um minuto de agitação no processo de extração líquido – líquido observa-se uma grande dispersão para os valores de recuperação dos 13 congêneres de PCBs estudados. Este fato ocorre possivelmente devido as diferenças na cinética de transferência de massa da fase aquosa para a fase orgânica. Essa tendência permanece até três minutos de agitação, onde após esse intervalo observa-se elevação no nível de recuperação até dez minutos. A partir deste ponto inicia-se um decréscimo nos valores da recuperação para os congêneres estudados. Nessa etapa de extração líquido - líquido o congênere PCB 209 também mostrou valor de recuperação baixo, isso já vem evidenciado na etapa de hidrólise item 6.8.8. Este é um congênere praticamente inexistente no meio ambiente, pois possui o número máximo de átomos de cloro na molécula e não é utilizado nas misturas técnicas de Aroclor ou similares este fato não é preocupante e permitirá sua utilização como padrão interno de injeção.

Figura 10 - Recuperação na extração líquido – líquido, para diferentes intervalos em shaker, dos 13 congêneres de PCBs na concentração de 25ng/ml.

7.2.1.3 Volume de Breakthrough

O processo de cleanup tem por objetivo adsorver os interferentes (gordura remanescente e pesticidas organoclorados) na análise de PCBs percolando somente na coluna cromatográfica o analito. Com intuito de agilizar e economizar solvente foi proposto o uso da coluna pré-empacotada em substituição a coluna empacotada tradicional de Florisil. Então para que fosse implementada essa substituição necessitou-se determinar o volume de solvente necessário para a eluição do analito. Os resultados da otimização da metodologia analítica no processo de determinação no volume de breakthrough estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Volume de breakthrough para coluna pré-empacotada de Florisil.

Observa-se na Figura 11 baixos valores de recuperação para os congêneres coplanares PCB 77 e 126 no volume morto. A grande interação dos congêneres coplanares com o adsorvente Florisil, é devido a presença de dois átomos de cloro na posição *orto* da molécula. Essa grande interação faz com que necessite de uma maior quantidade de solvente para a desorção desses congêneres. O congênere PCB 105 por apresentar características semelhantes aos coplanares [50], ou seja um átomo de cloro na posição *orto*, apresenta um comportamento similar de recuperação para o volume morto. Essa tendência de eluição do PCB 105 começa a ser revertida logo após 2ml de hexano onde seu comportamento assemelha-se ao congênere PCB 180.

7.3 Definição da Metodologia [72]

A metodologia analítica proposta para quantificação de PCBs possui inúmeras etapas onde a extração soxhlet por estar bem consolidada na literatura [115] não foi

objeto de avaliação neste estudo. As demais etapas podem ser afetadas por inúmeras variáveis que necessitam ser perfeitamente controladas para minimizar o surgimento de artefatos analíticos.

O processo de hidrólise empregando ultra-som por mostrar maiores valores de recuperação para os congêneres estudados foi selecionado. A etapa de extração líquido-líquido com 7 minutos também mostrou-se eficiente com o emprego da coluna pré – empacotada de Florisil foram obtidas algumas vantagens confrontando-se com o a coluna empacotada convencional

O PCB 209 por ter apresentado baixos valores de recuperação com a metodologia empregada e não ser encontrado em amostras ambientais, devido a não ser componente das misturas técnicas [4] comercializadas, foi adotado como padrão interno de injeção.

7.3.1 Avaliação da Porcentagem de Recuperação dos congêneres de PCBs (sem a influência da Matriz)

Os resultados do estudo da avaliação da metodologia analítica completa sem a influência da matriz (somente com Na_2SO_4) estão apresentados na Tabela 15. Como pode-se verificar, a recuperação para os congêneres planares (PCB 77, 126) é satisfatória (75 a 125% de recuperação) para as concentrações de 25 e 50ng/ml. Para a concentração de 100ng/ml observa-se a tendência de baixos valores de recuperação em alguns congêneres.

Tabela 15 - Média dos valores de recuperação para os congêneres estudados em 3 níveis de concentração.

PCB	Recuperação % (média $\pm$ CV)		
	25ng/mL ^a	50ng/mL	100ng/mL
30	62.3 $\pm$ 5	72.6 $\pm$ 21	59.7 $\pm$ 14
28	67.0 $\pm$ 11	76.1 $\pm$ 18	72.7 $\pm$ 17
52	75.0 $\pm$ 9	87.6 $\pm$ 6	93.4 $\pm$ 15
101	86.0 $\pm$ 4	96.7 $\pm$ 7	79.7 $\pm$ 16
77	92.2 $\pm$ 11	93.9 $\pm$ 28	68.0 $\pm$ 18
118	81.7 $\pm$ 8	91.4 $\pm$ 10	64.3 $\pm$ 9
105 +153	84.1 $\pm$ 6	87.3 $\pm$ 22	66.2 $\pm$ 15
126	93.4 $\pm$ 11	92.8 $\pm$ 22	66.7 $\pm$ 15
138	86.5 $\pm$ 10	93.7 $\pm$ 17	69.5 $\pm$ 19
180	84.6 $\pm$ 8	106 $\pm$ 1	71.4 $\pm$ 15
170	80.3 $\pm$ 12	95.8 $\pm$ 19	75.5 $\pm$ 8

^a média de três pontos

CV – Coeficiente de variação

7.3.2 Avaliação da Porcentagem de recuperação dos congêneres de PCBs (com a influência da Matriz)

Os resultados do estudo da avaliação da metodologia analítica completa com a influência da matriz estão apresentados na Tabela 16. No Apêndice A são apresentados alguns cromatogramas obtidos. Como pode-se verificar os resultados apresentados para os congêneres PCB 30 e PCB 28 estão na faixa de 45 a 67% de recuperação, ou

seja ligeiramente menor aos valores do estudo de recuperação sem a interferência da matriz (Tabela 15). Devido a estes congêneres terem tempo de retenção próximo ao início da separação cromatográfica, podem sofrer interações com outros componentes da matriz os quais influenciam sua separação. Este comprometimento da separação pode ser verificado nos seus grandes valores coeficiente de variação dos congêneres PCB 30, 28 e 105 +153

Tabela 16 - Recuperação dos congêneres estudados com efeito da matriz

PCB	Recuperação % (média $\pm$ CV)		
	25ng/mL ^a	50ng/ml	100ng/mL
30	48.1 $\pm$ 18	52.3 $\pm$ 12	48.0 $\pm$ 6
28	64.3 $\pm$ 9	52.8 $\pm$ 15	59.0 $\pm$ 14
52	78.1 $\pm$ 9	67.9 $\pm$ 12	82.4 $\pm$ 9
101	68.1 $\pm$ 10	57.9 $\pm$ 16	65.7 $\pm$ 12
77	81.2 $\pm$ 22	87.1 $\pm$ 7	71.2 $\pm$ 5
118	77.8 $\pm$ 6	71.8 $\pm$ 5	84.8 $\pm$ 8
105 +153	79.0 $\pm$ 10	72.8 $\pm$ 20	84.9 $\pm$ 9
126	68.4 $\pm$ 14	80.0 $\pm$ 12	91.1 $\pm$ 1
138	87.6 $\pm$ 3	69.3 $\pm$ 4	82.6 $\pm$ 4
180	87.2 $\pm$ 7	74.1 $\pm$ 3	92.1 $\pm$ 3
170	92.1 $\pm$ 15	82.2 $\pm$ 9	88.2 $\pm$ 6

^a média de três pontos

7.4 Amostras

7.4.1 Dados Biométricos

Os dados biométricos das espécimes coletadas nos três pontos do rio Paraíba do Sul estão apresentados Tabela 17. Como pode-se verificar a traíra apresenta os maiores valores de comprimento, peso e lipídeos que estão na faixa de 3 a 16,2%, enquanto no mandi está na faixa de 2 a 4,8%, isso pode ser decorrente de seu hábito alimentar. Com o valor de comprimento de 40 centímetros a traíra do ponto 1 localizado em Paraibuna apresenta-se como a amostra com maior tempo de vida dentre as espécimes de traíra coletadas [109]. O mandi por ter pouco estudo não pode-se ser avaliado.

Tabela 17 - Dados biometricos das espécimes coletadas.

Ponto 1 – (Paraibuna) – Traíra – (Total de lipídeos média (% m/m) de 16,2%)

Amostra	Data	Peso (g)	Comprimento
			Total (cm)
1	16/Jun/99	1100	40
2	16/Jun/99	420	30
3	16/Jun/99	530	31
4	16/Jun/99	460	30
5	16/Jun/99	590	32

Ponto 1 – (Paraibuna) – Mandi – (Total de lipídeos média (% m/m) de 2.0%)

Amostra	Data	Peso (g)	Comprimento Total (cm)
1	16/Jun/99	180	22
2	16/Jun/99	220	22
3	16/Jun/99	250	24
4	16/Jun/99	230	22
5	16/Jun/99	200	22
6	16/Jun/99	220	21
7	16/Jun/99	190	22
8	16/Jun/99	300	25
9	16/Jun/99	180	21

Ponto 2 – (Jacareí) – Traíra – (Total de lipídeos média (% m/m) de 5.2%)

Amostra	Data	Peso (g)	Comprimento Total (cm)
1	01/Agost/99	650	32
2	01/Agost/99	510	31
3	01/Agost/99	520	31
4	01/Agost/99	450	30
5	01/Agost/99	520	31
6	01/Agost/99	630	33

Ponto 2 – (Jacareí) – Mandi – (Total de lipídeos média (% m/m) de 4.8%)

Amostra	Data	Peso (g)	Comprimento Total (cm)
1	01/Agost/99	200	21
2	01/Agost/99	250	22
3	01/Agost/99	210	21
4	01/Agost/99	190	20
5	01/Agost/99	180	20
6	01/Agost/99	190	20
7	01/Agost/99	190	20
8	01/Agost/99	210	21
9	01/Agost/99	210	21
10	01/Agost/99	180	20
11	01/Agost/99	190	20
12	01/Agost/99	190	20

Ponto 3 – (Pindamonhangaba) – Traíra – (Total de lipídeos média (% m/m) de 3.0%)

Amostra	Data	Peso (g)	Comprimento Total (cm)
1	09/Set/99	650	32
2	09/Set/99	550	31
3	09/Set/99	480	29
4	09/Set/99	510	30
5	09/Set/99	530	31

Ponto 3 – (Pindamonhangaba) – Mandi –(Total de lipídeos média (% m/m) de 2.9%)

Amostra	Data	Peso (g)	Comprimento
			Total (cm)
1	09/Set/99	350	26
2	09/Set/99	310	25
3	09/Set/99	330	25
4	09/Set/99	390	26
5	09/Set/99	410	27
6	09/Set/99	350	26
7	09/Set/99	400	27
8	09/Set/99	440	28
9	09/Set/99	380	26
10	09/Set/99	330	25

7.4.2 Resultados

As amostras compostas de fígado de peixe de cada ponto foram analisadas em triplicata com o método proposto. A concentração de PCBs totais variaram de 48 a 159ng/g para traíra e de 12 a 34 ng/g para o mandi e são apresentadas na Tabela 18 as concentrações para cada congêneres determinado

Estes valores são próximos aos encontrados para a espécie de peixe four – horn sculpins (*My Quadricornis*) entre 73 a 230n/g PCBs totais como Aroclor 1254 capturados na baía de Cambridge noroeste do Canadá num ponto onde a poluição por atividade humana é menos intensa [104].

Tabela 18 – Concentração em ng/g de PCBs encontrados nas amostras de fígado.

PCB	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3	
	Traíra	Mandi	Traíra	Mandi	Traíra	Mandi
30	9 ± 8 ^a	-	1 ± 1	1 ± 2	-	-
28	7 ± 3	3 ± 3	8 ± 6	4 ± 1	5 ± 5	-
52	7 ± 3	-	-	-	-	6 ± 2
101	13 ± 4	-	-	-	8 ± 4	5 ± 1
77	20 ± 9	-	2 ± 2	5 ± 0	-	8 ± 2
118	18 ± 10	-	-	-	12 ± 1	2 ± 1
105+153	22 ± 3	4 ± 5	6 ± 1	10 ± 5	14 ± 4	6 ± 5
126	21 ± 3	-	6 ± 6	-	14 ± 5	-
138	24 ± 6	3 ± 3	11 ± 5	6 ± 6	12 ± 9	4 ± 2
180	15 ± 2	3 ± 1	9 ± 3	3 ± 1	11 ± 2	3 ± 2
170	2 ± 2	-	3 ± 3	1 ± 2	2 ± 3	1 ± 1
PCBs totais	159	12	48	26	72	34
Lípideos ^b	16.2	2.0	5.2	4.8	3.0	2.9

^a % CV^b Porcentagem.

Há uma clara distinção no poder de absorção entre as duas espécies em termos da concentração total de PCBs o que provavelmente reflete o contraste entre as preferências de habitat e dieta. Espécies de nível trófico superior como a traíra, por serem predadoras tem grande potencial de bioacumulação aumentando a concentração do poluente [25,116]. Esse mecanismo de bioacumulação é afetado por fatores bioquímicos, enquanto para espécies de nível trófico inferior como o mandi depende principalmente de fatores físico-químicos, como solubilidade e lipoficidade [117] dos PCBs.

Em ambas as espécies há uma maior presença de congêneres com grandes valores de k_{ow} e com de átomos de cloro na posição *orto*. Apresenta-se na Tabela 19, o número de átomos de cloro na posição *orto* e o k_{ow} dos congêneres estudados..

Tabela 19 – Propriedades físico-químicas dos PCBs [118].

PCB	Nº orto Cl	Log K_{ow}
28	1	5.55
30	1	5.35
52	2	5.86
77	0	6.14
101	2	6.33
105	1	6.39
118	1	6.46
126	0	6.60
138	2	6.71
153	2	6.79
170	2	7.09
180	2	7.17

O contraste espacial e a história territorial de cada ponto de amostragem podem estar relacionados com os níveis totais de PCBs apresentados na Figura 12. O ponto 3 em Pindamonhangaba apresenta os níveis mais elevados de contaminação isso pode ser devido a posição que ocupa no rio Paraíba do sul, após as principais cidades e indústrias da região do vale do Paraíba. O ponto 2 em Jacareí situa-se em uma região a qual tem-se o início do parque industrial na região do vale, assim os níveis encontrados demonstram menores em relação ao ponto 3. O ponto 1 apresentou níveis de contaminação semelhantes ao ponto 2 para o peixe mandi e nível

de contaminação maior no caso da traíra. Este ponto apesar de situar-se nas margens da serra do mar o qual tem pequena atividade industrial e urbana não está imune a acidentes com possíveis fontes de Ascarel provenientes de fontes ainda não conhecidas.

Figura 12 - Distribuição dos congêneres de PCBs nos diversos pontos de amostragem.

Para todos os espécimes amostrados nos diversos pontos evidencia-se um alto grau de inter – correlação entre a concentração de congêneres com grande números de átomos de cloro, especialmente para os congêneres PCB 105+153, 138 e 180 que tem mostrado grande abundância ambiental o que pode ser atribuído a sua persistência e biomagnificação na cadeia alimentar [65,104,106].

Os congêneres PCB 30 e 28 por apresentarem átomos de cloro na posição *meta* e *para* podem ser metabolizados mais facilmente, devido a detoxicação enzimática [119] fazendo com que a concentração destes congêneres seja menor nas amostras estudadas. De certo modo isto pode ser conetado na distribuição de PCBs por espécie de peixe estudada conforme pode ser observado nas figuras 13 e 14.

Traíra Ponto 1

Traíra Ponto 2

Traíra Ponto 3

Figura 13 - Distribuição do Total dos PCBs nas espécimes de Traíra nos pontos de amostragem.

Figura 14 - Distribuição do Total dos PCBs nas espécimes de Mandi nos pontos de amostragem.

Para a traíra, por ocupar uma posição mais alta na cadeia trófica observa-se menor quantidade para estes congêneres. Associado a este fato há uma predominância dos PCBs com maior quantidade de cloro, provavelmente devido ao fenômeno de biomagnificação. Já para o mandi Figura 14, o mesmo não acontece provavelmente devido aos seus hábitos alimentares, como peixe de fundo consumindo resíduos e sedimento do fundo do rio.

Os congêneres coplanares (PCB 77 e 126) possuem uma distribuição irregular nas espécies estudadas. Na traíra ocorre em proporções similares independente do local coletado, enquanto que ocorre uma predominância do PCB 77 para os pontos de Jacareí e Pindamonhangaba.

A predominância de certos congêneres de PCBs pode refletir a mistura comercial a qual foi a fonte de contaminação. Verifica-se que cada mistura possui uma distribuição crescente no nível de cloração (Tabela 20). Observa-se que o Aroclor 1242 contribui com congêneres tetra e trifenilos (PCB 28,52) enquanto o Aroclor 1254 contribui principalmente com penta (PCB 101,118, 105) e hexafenilo (PCB 138,153). O Aroclor 1260 também contribui com congêneres mais pesados, ou seja (PCB 153, 170,180 e 138). Cromatogramas dessas misturas comerciais podem ser vistos no apêndice A.

As misturas comerciais de Aroclor mais utilizadas a industrialmente estão apresentadas na Tabela 20 [11].

Tabela 20 – Porcentagem em peso dos congêneres de PCBs nas misturas comerciais de Aroclor.

PCB	cloro	Aroclor 1242		Aroclor 1254		Aroclor 1260	
28	3	6.52 ^a	13.3 ^b	0.25	-	0.05	-
30	3	-	-	-	-	-	-
52	4	4.04	4.08	5.18	4.36	0.56	1.91
77	4	0.45	0.34	-	0.12	-	0.04
101	5	1.33	0.27	7.94	6.98	5.02	5.04
105 + 153	5,6	1.54	0.27	8.09	3.32	10.87	8.22
118	5	1.62	-	6.39	8.09	0.57	2.00
126	5	-	0.03	-	0.16	-	1.59
138	6	0.54	3.20	3.20	4.17	6.13	5.01
170	7	0.11	-	0.31	0.43	3.91	0.62
180	7	0.06	-	0.38	0.76	7.12	7.20
outros		82.49	78.49	65.86	73.70	69.07	57.51

^a contabilizados valores acima de 0.05% [81].

^b referência [4]

Sem considerar a seletividade que pode ocorrer durante o processo de metabolização dos PCBs no fígado do peixe, a existência do PCB 101 pode ser indicativo do uso predominante da mistura Aroclor 1242. Já a presença do PCB 126 sugere o uso da mistura Aroclor 1260. Por outro lado parece que a metabolização ou absorção do PCB 126 no mandi ocorre diferentemente na traira, pois este congênere encontra-se em proporções muito inferiores as da traira.

De qualquer forma uma distribuição mais homogênea de PCBs pode ser indicativo que o organismo atingiu um certo estágio de equilíbrio, onde há um balanço entre a entrada e a saída do xenobiotico. No caso do ponto 3, provavelmente o mais poluído, este fato é observado para as duas espécies coletadas. Para o ponto 1 e o ponto 2 somente para a traira isto é observado, provavelmente devido a sua posição no topo da cadeia alimentar, já o mandi pode estar sujeito a efeito do seu habitat.

8 Conclusão

A distribuição dos congêneres de PCBs apresentaram diferenças entre os diferentes pontos de amostragem provavelmente decorrente do efeito da ação do homem.

Os níveis de concentração PCBs na espécie traíra foram maiores quando comparados com o mandi, o que promove a traíra inicialmente a bioindicador devido ao seu alto fator de bioacumulação.

Os congêneres de PCBs que apresentaram os níveis mais significativos entre ambas espécies são os PCB 118, 105, 126, 153 e 180 os quais possuem de 5 a 7 átomos de cloro na molécula.

Os congêneres coplanares PCB 77 e 126 que possuem alta toxicidade foram encontrados na espécie traíra e devem servir de alerta em regiões com atividades humanas e industriais intensas

9 Perspectivas Futuras

A metodologia analítica aqui proposta pode ser aplicada as mais diversas amostras de biota. Pode-se realizar determinações de PCBs em plantas e animais oriundas dos diversos habitat seja ele terrestre ou aquático. Torna-se interessante adaptar as condições e desenvolver uma metodologia alternativa que proporcione maior produtividade aumentando-se o número de amostras analisadas.

A metodologia empregando Microextração em Fase Sólida (SPME) parece bastante promissora para determinações de alguns compostos orgânicos devido ao seu processo de adsorção onde são empregados diversos adsorventes poliméricos que uma única etapa executada o processo de extração e pré-concentração [120,121].

A redução no número de etapas analíticas proporciona um grande impacto na metodologia devido principalmente a minimização da formação de artefatos analíticos. Aliado a estes fatores tem-se a não utilização de solventes orgânicos e o grande fator de pré-concentração propiciados por esta técnica [122]

Sob o ponto de vista ambiental e de saúde pública é importante o estabelecimento do balanço de massa para os PCBs nos diversos compartimentos do rio Paraíba do Sul, estabelecendo-se com confiabilidade o grau de contaminação para um possível programa de recuperação deste importante recurso hídrico

10 Referencias Bibliográficas:

- 1 HUTZINGER, O.; SAFE, S.; ZITKO, V. *The Chemistry of PCBs*; New York, CRC Press, 1974.
- 2 BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. *Analysis of Biphenyls Polichlorinated (PCBs) by Glass Capillary Gas Chromatography*, **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 302, 20-32, 1980.
- 3 BALLSCHMITER, K.; SCHAFER, W.; BUCHER, H. *Isomer- Specific Identification of PCB Congeners in Technical and Environmental Samples by HRGC-ECD and HRGC-MSD* **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 326, 253-257, 1987
- 4 WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), *Environmental Health Criteria for PCBs and PCTs*, International Register of Toxic Chemicals, Switzerland, 1990.
- 5 ABNT(BRASIL), *Ascarêis para Transformadores e capacitores*, São Paulo, NBR 8371/94, 1994.
- 6 ABNT(BRASIL), *Líquidos Isolantes Elétricos – Determinação do Teor de Bifenilas Polcloradas*, São Paulo, NBR 13882/97, 1997.
- 7 ELETROPAULO, *Ficha de Instrução Para Transformadores e Capacitores*, 1994
- 8 AFGHAN, B.K.; CHAU, A.S.Y. *Analysis of Trace Organic in the Aquatic Environment*, London, CRC Press, 1989.
- 9 BARCELÓ, D. *Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance*, Netherlands, Elsevier Science Publishers, 113-145, 1995.
- 10 ALBAIGES, J. , *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*, London, Pergamon Press, vol. 3, 167-184, 1980.
- 11 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA), *PCBs: Cancer Dose-Response Assessment and Application to Environmental Mixtures* EPA/600/P-96/001F

12 Correspondência recebida em 01/08/1997, CT-PO/163/97, Ref. Ouvidoria nº 7243, ELETROPAULO.

13 Ministério de Minas e Energia. Fumas Centrais Elétricas S.A, Aviso de Licitação , Concorrência Internacional nº CO.I.DAS.G.0066.97.

14 IWATA, H.; TANABE, S.; SAKAI, N.; NISHIMURA, A.; TATSUKAWA, R. *Geographic Distribution of Persistent Organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania and their Implication for Global Redistribution from Lower Latitudes*, **Environ. Pollut.** 85, 15 - 33, 1994.

15 MONTONE, R. C.- *Determinação de Bifenilos Policlorados (PCBs) no Ambiente Antártico Marinho*, tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1995.

16 OEHME, M. *Dispersion and Transport paths of Toxic Persistent Organochlorines to the Artic - Levels and Consequences*, **Sci. Total Environ.**, 16, 43-53, 1991

17 KANNAN, E.;PETRICK, G., BRUHN, R.; SCHULZ-BULL, D.E *Structure-Dependent Separation Method for Non-Ortho PCBs with Matrix-Integrated Quality Control a Multidimensional Analytical Approach* **Chemosphere** 37(9-12), 2385-2393, 1998.

18 HANER, T.; BIDDLEMAN, T F , *Octanol-Air Partition Coefficient for Describing Particle Gas Partitioning of Aromatic Compound in Urban Air*, **Environ. Sci. and Technol.**, 32, 1494-1502, 1998.

19 CURRADO, G.M., HARRAD, S. *Comparison of Polychlorinated Biphenyls Concentrations Indoor and Outdoor Air and Potential Significance of Inhalation as a Human Exposure Pathway*, **Environ. Sci. And Technol.** 32, 3043-3048, 1998.

-
- 20 SANDERS, G. ; TAYLOR, J. H. ; JONES, K. C. *PCB and PAH in a Small Rural Lake Environ. Sci. and Technol.*, 30(10), 2958-2966, 1996.
- 21 BARBER, L.B.; WRITER, J.H. *Impact on the 1993 Flood on the Distribution of Organic Contaminants in Bed Sediments of the upper Mississippi River, Environ. Sci. And Technol* , 32, 2077-2083, 1998.
- 22 HARNER, T.; BIDLEMAN, T.F. *Octanol-Air Partition Coefficient for Describing Particles/Gas Partition of Aromatic Compound in Urban Air, Environ. Sci. And Technol*, 32, 1494-1502, 1998.
- 23 KAISER, K.L.E.K., OLIVER, B.G.; CHARTON, M.N ; NICOL, K.D.; COMBA, M.E. *Polychlorinated Biphenyls in St. Lawrence River Sediments. Sci. Total Environ.*, 97(98), 495-506, 1990.
- 24 CULLEN, A.C.; VORHEES,D.J; ALTSHUL, L.M., *Influence of Harbor Contamination on the Level and Composition of Polychlorinated Biphenyls in Produce in Greater New Bedford, Massachusetts Environ. Sci. and Technol.*, 30(5), 1581-1588, 1996
- 25 BRO-RASSMUSSEN, F. *Contamination by Persistent Chemicals in Food Chain and Human Health, Sci. Total Environ.* 188, S45-S60, 1996.
- 26 LETCHER, R.J., NORSTRON, R.J.; MUIR,D.C.G., *Biotransformation versus Bioaccumulation Sources of Methyl sulfone PCB and 4,4'- DDE Metabolites in the Polar Bear Food Chain Environ. Sci. And Technol*, 32, 1656 - 1661, 1998
- 27 ELLIOTT, E J ; WILSON, K L., LANGERLIER, K.W., NORSTROM, R.; "Bald Eagle Mortality and Chlorinated Hydrocarbon Contaminants in Livers From British Columbia, Canada, 1989-1994, Environ. Pollut. 94(1), 9-18, 1996.

-
- 28 NIIMI, A.J.; *Evaluation of PCBs and PCDD/Fs Retention by Aquatic Organisms*, **Sci. Total Environ.** 192, 123-150, 1996.
- 29 THEELEN, R.M.C., LIEM, A.K.D.; WIJNEM, J.H.V. *Intake of 2,3,7,8 Chlorine Substituted, Dioxin, Furans, and Planar PCBs from food in Netherland: Median and Distribution* **Chemosphere**, 279, 1625-1235, 1993.
- 30 GERSTENBERGER, S.L.; TAVRIS, D.R.; HASEN, L.K.; PRATTSSHELLEY, J.; DELLINGER, J. *A Concentration of Blood and Hair Mercury and Serum PCBs in Ojibwa Population that Consumes Great Lakes Region Fish*, **Clinical Toxicol.** 35(4), 377-386, 1997.
- 31 PIÑEIRO, E.A.; LOZANO, J.S.YUSTY, A.L. *Gas Chromatographic Determination of Polychlorinated Biphenyls in Mussels from Galicia, Spain* **J. OAC International**, 77, 40-49, 1994.
- 32 ZABIK, M.E.; ZABIK, M.J. *Influence of Processing on Environmental Contaminants in Foods*, **Food Technol.**, 225- 229, may 1996.
- 33 SCHECTER, A.; DELLARCO, M.; PAPKE, O.; OLSON, J. *A Comparison of Dioxin, Dibenzofurans and Coplanar PCBs in Uncooked and Broiled Around Beef, Catfish and Bacon*, **Chemosphere**, 37(9-12), 1723-1730, 1998.
- 34 Jacobs, M.V., Johnston, P.A.; French, M.C. *Organochlorine Residue Fish Oil Dietary Supplemets: Comparison with Industrial Grade Oil* **Chemosphere** 37(9-12), 1709-1712, 1998.
- 35 MEADOWS, J.C.; ECHOLS, K.R.; HUCKINS, J.N.; BORSUK, F.A.; CARLINE, R.F.; TILLITT, D.E. *Estimation of Uptake Rate Constant for PCB Congeners Accumulated by Semi Permeable Membrane Device and Brown Trout (Salmo Trutta L)*, **Environ. Sci. And Technol** 32, 1847-1852, 1998

-
- 36 Instituto de Pesca/TECA/FUNDEPAG/SMA/BIRD, Relatório Final Projeto: Incentivo a atividades Econômicas não Impactantes: Pesca e Aquicultura, 1998.
- 37 KUCKLICK, J.R.; BAKER, J.E. *Organochlorines in Lake Superiors Food Web*, **Environ. Sci. And Technol** 32, 1192-1198, 1998.
- 38 ERICKSON, M.D.; *Analytical Chemistry of PCBs*; Lewis Publishers, USA, 171-265, 1992.
- 39 SOONG, D.; LING, Y. *Ressessment of PCDD/F and Co-PCBs Toxity in Contammated Rice- Bran Oil Responsible for the Disease "Yu-Cheng"*, **Chemosphere**, 34(5-7), 1579-1586, 1997.
- 40 YU, M.; HSIN, J.; HSU, C., CHAN., W.; GUO, Y.L. *Immunologic Evaluation of the Yucheng Chindren*, **Chemosphere**, 37(9-12), 1855-1865, 1998.
- 41 BROWN, M.P.; WERNER, M.B.; SLOAN, R.J.; SIMPSON, K.W. *Polychlorinated Biphenyls in Hudson River*, **Enviro. Sci. And Technol.**, 19(8), 565-661, 1985.
- 42 FENG, H.; COCHRAN, J.K., LWINZA, H., BROWNAWELL, B.J.; HIRSCHBERG, D.J. *Distribution of Hevy Metal and PCB Contamination in the Sediments of Urban Estuary: The Hudson River*, **Marin. Environ. Res.** 45(1), 69-88, 1998.
- 43 ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Black Academic & Professional, London, 1994
- 44 [http //www.copa.org/library/alerts/au/pcbbauss.htm](http://www.copa.org/library/alerts/au/pcbbauss.htm)
- 45 AZEVEDO, A F *Determinação dos Níveis Séricos de Inseticidas Organoclorados em Trabalhadores Expostos*; Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Mestre, 1979.

-
- 46 ARING, E., SEN, A. *Hepatic Cytochrome P450 1A and 7 Ethoxyresorufin O - Deethylase Induction in and Common Sole as an Indicator of Toxic Organic Pollution in Izmir Bay, Turkey.* **Mar. Environ. Res.**, 48, 147- 160, 1999.
- 47 BILSSON, K, WESTERLUND, L , TYSKLIND, OLSSON P. *Developmental Disturbances Caused by Polychlorinated Biphenyls in Zebra Fish (Brachydanio rerio)* **Mar. Env. Res.** 46(1-5), 461-464, 1998
- 48 MESSERI, M.D.; BICKMEYER, U.; WEINSBERG, F.; WIEGAND, H. *Congener Specific Effects by Polychlorinated Biphenyls on Catecholamine Content and Release in Chromaffin Cells* **Arch. Toxicol.** 71, 416-421, 1997.
- 49 GIESY, J.P., LUDWIG, J.P.; TILLITT, D.E.; *Deformities in Birds of Great Lakes region, Assessing Causality.* **Environ. Sci. and Technol.** 28(3), 128a - 135a, 1994.
- 50 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Manufacturing, Processing, Distribution in Commerce and Use Prohibitions; Use in Electrical Equipment; Statement of Policy*", *Federal Register*, 40 CFR ,571-575,§761.70 1983
- 51 TANIGUSHI, S ; MASSAKI, H., MURAKAMI, A., HIMURA, S , USUKURA, K.; OZAWA, S *Chemical Decomposition of Toxic Organic Chlorine Compounds,* **Chemosphere** 32(1), 199-202, 1996
- 52 ABRAMOVITCH, R.A.; BANGZHOU, H., ABRAMOVITCH, A.D.; JIANGAO, S. *In Situ Decomposition of PCBs in Soil Using Microwave Energy,* **Chemosphere** 38(10), 2227-2236, 1999.
- 53 ARBON, R.E., MINCHER, B.J., KNIGHTON, W.B., *Ray Destruction of PCBs in Isooctane and Transformer Oil,* **Environ. Sci. And Technol.** 30(6), 1866-1870, 1996

-
- 54 HESTER, R.E.; HARRISON, R.M.; *Chlorinated Organic Micropollutants*, The Royal Society Chemistry, London, 1996.
- 55 WILLIMS, W.A.; MAY, R.J.; *Low Temperature Microbial Aerobic Degradation of Polychlorinated in Sediment*, **Environ. Sci. And Technol** 31(12), 3491-3496, 1997.
- 56 ZWIERNIK, M.J.; QUENSEN III, J.F.; BOYD, S.A. *FeSO₄ Amendments Stimulate Extensive Anaerobic PCB Dechlorination*, **Environ. Sci. And Technol**, 32, 3360-3365, 1998.
- 57 ADDINK, R.; ESPOURTEILLE, F.; ALTWICHER, E.R., *Role of Inorganic Chlorine in Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans from Residual Carbon on Incinerator Fly-Ash*, **Environ. Sci. And Technol**, 32(21), 3356-3359, 1998.
- 58 LI, H.; YANG, X.; TOMES W.; PAN, W.; RILEY, J.T.; *Chlorinated Organic Compound Evolved During the Combustion of Blend-of Refuse-Derived Fuels and Coals*, **J. Thermal Anal.** 49, 1417-1422, 1997.
- 59 MULLIN, M.D., POCHINI, C.M., MCCRINDIE, S., ROMKES, M., SAFE, S.H., SAFE, L.M. *Hi Resolution PCB Analysis: Syntheses and Chromatographic Properties of all 209 PCB Congener*", **Environ. Sci. Technol.** 18, 466 - 476, 1984-
- 60 WU, Y.; ZHANG, J.; ZHOU, Q. *Persistent Organochlorine in Sediments from Chinese River Estuary Systems*, **Environ. Pollut.** 105, 143-150, 1999
- 61 NAHN, D.D., AM, N.M., CARVALHO, F.P.; VILLENEUVE, J.P., CTTINI, C. *Organochlorine Pesticides and PCBs along the Coasts of North Vietnam*, **Sci. Total. Environ.** 237/238, 363-371, 1999.

-
- 62 CHU, S.; CA, M.; XU, X. *Soil-Pant Transfer of Polichlorinated Biphenyls in Paddy Fields*, **Sci. Total. Environ.** 234, 119-126, 1999.
- 63 DATTA, S.; MCCONNEL, L.L.; BAKER, J.E.; LENOIR, J.; SEIBER, J.N. *Evidence for Atmospheric Transport and Deposition of Polychlorinated Biphenyls to the Lake Tahoe Basin; California - Nevada*, **Environ. Sci. And Technol** 32, 1378 - 1385, 1998.
- 64 ECHARRI, I.; NERIN, C.; WELLS, D.E.; DOMÉÑO, C.; CACHO, J.; *Multivariate Analysis Applied to the Study of the Distribution of Chlorobiphenyls (CBs), including the non - ortho - CBs, in fish and sea mammals* **Analyst**, 123, 421-427, 1998.
- 65 LEAH, R.T.; JOHNSON, M.S.; LEVENE, C.C., *Polychlorinated Biphenyls in Fish and Shellfish from the Mersey Estuary and Liverpool bay* **Mar. Environ. Res.**, 43(4), 345-358, 1997.
- 66 THOMAS, G.O.; SWEETMAN, A.J.; PARKER, C.A.; KREIBICH, H.; JONES, K.C. *Development and Validation of Methods for the Trace Determination of PCBs in Biological Matrices* **Chemosphere**, 36(11), 2447-2459, 1998.
- 67 HALE, R.C.; GAYLOR, M.O., *Determination of PCBs in Fish Tissue Using Supercritical Fluid Extration*, **Environ. Sci. And Technol**, 29, 1043-1047, 1995.
- 68 LING, Y-C. TENG, H.C.; *Supercritical Fluid Extration and Clean-up of Organochlorine in Mussels* **J. Chroma. A**, 790, 153-160, 1997.
- 69 JEREMIASON, J.D.; EISENREICH, S.J.; BAKER, J.E.; EADES, B.J. *PCB Decline in Settling Particles and Benthic Recycling of PCBs and PAHs in Lake Superior* **Environ. Sci. And Technol** 32, 3249-3256, 1998

-
- 70 PIÑEIRO, E.A.; LOZANO, J.S.YUSTY, A.L.: *Gas Chromatographic Determination of Polychlorinated Biphenyls in Mussels from Galicia, Spain* **J. OAC International** 77, 412-422, 1994.
- 71 PINEIRO, M.H A , LOZANO, J.S., YUSTY, M. A L., GONZALEZ-BARROS," *Comparison of Two Methods for Determination of PCBs and PCTs in Mussels from Galicia*, **Talanta**, 43, 487-491, 1996.
- 72 WELLS, D.E.; ECHARRI, I, *Determination of Individual Chlorobhiphenyls (CBs), Incxluding nonortho, and mono-ortho Chloro Substutied CBs in Marine Mammals from Scottish Waters*, **Int. J. Environ.**, 47, 75-97, 1992.
- 73 MILARODOV, M.V.; BUZAROV, D.; ADAMOV, J.; SIMIC, S.; POPOVIC, E. *Determination of Polychlorinated Biphenyls and Polyaromatic Hidrocarbons in Frog Liver*, **Water.Sci. Tech.** 34(7-8), 153-156, 1996.
- 74 KUCKLICK, J.R.; BAKER, J E , *Organochlorines in Lake Superiors Food Web*, **Environ. Sci. Technol.** 32, 1192-1198, 1998.
- 75 HOSHI, H.; MINAMOTO, N ; IWATA, H ; SHIRAKI,K., TATSUKAWA, A.; TANABE, S ; FUJITA, H ; KINJO,T.; *Organochlorine Pesticides in Wild Terrestrial Mammals and Birds from Chubu Region, Japan: Interspecies Comparison of the residue levels and Compositions*, **Chemosphere**, 36(15), 3211-3221, 1998
- 76 UNDERSSON, P.L, BERG, A.H , OLSSON, P., TYSKLIND, N. *Distribution of Selected Polichlorinated Biphenyls (PCBs) in Bram and Liver of Artic Char (Salvelinus alpinus)*, **Mar. Environ. Res.** 46(1-5), 501-504, 1998
- 77 HOSHI, H., MINAMOTO, N ; IWATA, H.; SHIRAKI,K , TATSUKAWA, A.; TANABE, S.; FUJITA, H.; KINJO,T.; *Organochlorine Pesticides in Wild Terrestrial*

Mammals and Birds from Chubu Region, Japan: Interspecies Comparison of the Residue Levels and Compositions **Chemosphere**, 36(15), 3211-3221, 1998.

78 COCHRAN, J.W.; FRAME, G.M.; *Recent Developments in the High-Resolution Gas Chromatography of Polychlorinated Biphenyls*, **J. Chrom. A.**, 843,323-368, 1999.

79 CASTELLO, G.; TESTINI, G.; *Gas Chromatographic Retention Index System for Polychlorinated Biphenyls: Possibilities and Limitations*, **J. Chrom. A**, 787, 215-225, 1997.

80 CLEEMAN, M.; PAULSEN, G.B.; STORR-HASEN, E.; FROMBERG, A. *Analyses of Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Biota: Method and Quality Assurance*, **J. AOAC International** 82(5), 1175-1184, 1999.

81 SCHULZ, D. E., PETRICK, G.; DUINKER, J.C.; *Complete Characterization of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Commercial Aroclor and Clophen Mixtures by Multidimensional Gas Chromatography-Electron Capture Detection*, **Environ. Sci. Technol.** 23(7), 852-859, 1989

82 CHU, S., CA, M.; XU, X., *Soil-Pant Trasfer of Polichormated Biphenyls in Paddy Fields*, **Sci. Total. Environ.** 234, 119-126, 1999

83 VIDAL, L.H.; TREVELIN, W.R., LANDGRAF, M.D.; RESENDE, M.O.O. *Gas Chromatographic Method for Discriminating Between Chlorinated Pesticides and Polychlorobiphenyls in Mixtures* **Anal. Chimica Acta** 269, 205-210, 1992.

84 PEDERSEN-BJERGAARD, S.; SEMB, S. I.; BREVIK, E. M.; GREIBOKK, T.; *Capillary Gas Chromatography Combined with Atomic Emission Detection for the Analysis of Polychlorinated Biphenils*, **J. Chrom. A** 723, 337-347, 1996

-
- 85 CURRADO, G.M.; HARRAD, S.; *Comparison of Polychlorinated Biphenyls Concentrations in Indoor and Outdoor Air and Potential Significance of Inhalation as a Human Exposure Pathway* **Environ. Sci. Technol** 32, 3043-3048, 1998.
- 86 TERNES, T.A. ; HANY, J.; BAUMANN, W.; NAGEL, R.; *Contribution to the Analysis of Organic Xenobiotics in Fish* **Frez. J. Anal. Chem.** 351, 790-797, 1995.
- 87 PETTY, J.D.; POULTON, B.C.; CHARBONNEAU, C.S.; HUCKINS, J.N.; JONES, S.B.; CAMERON, J.T.; PREST, H.F.; *Determination of Bioavailable Contaminants in Lower Missouri river Following the Flood of 1993* **Environ. Sci. Technol.** 32(7), 1211-1222, 1998.
- 88 GUNTER, A.S, SPIES, R.B., STEGEMAN, J., WOODIN, B., CARNEY, D., OAKDEN, J, HAIN,L. *EROD. Activity in Fish as an Independent Measure of Contaminant Induced Mortality of Invertebrates in Sediment Bioassay* **Mar. Environ. Res.** 44(1), 41-49, 1997
- 89 ARING, E., SEN, A *Hepatic cytochrome P450I A and 7 Ethoxyresorufin O - deethylase Induction in Common Sole as an Indicator of Toxic Organic Pollution in Izmir Bay, Turkey.* **Mar. Environ.Res.** 48, 147- 160, 1999
- 90 LEITÃO, M. A. SILVA, *Estudo Sazonal de Enzimas Biomarcadoras de Poluição Aquática, em Tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus) da Represa Billings – SP.* Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1999
- 91 Portaria Interministerial nº 019, de 29/01/1998 que dispõe sobre fabricação e uso de Ascarel
- 92 NBR 1004, Instrução Normativa nº 001 de 10/06/83
- 93 Decreto Federal nº 96044/88, que dispõe sobre o transporte de cargas perigosas.

-
- 94 Jornal O Estado de São Paulo, "Vazamento de Óleo atinge Favela do Rio", 02/07/1996.
- 95 Jornal O Estado de São Paulo. "Bebê Morre e Família diz que Causa foi Ascarel", 10/07/1996.
- 96 Jornal O Estado de São Paulo, "FURNAS Escondeu Acidente em 87", 02/07/1996.
- 97 SILVA, J. A., *Resíduos de Bifenilas Policloradas (PCBs): Metodologia e Aplicação em Amostras de Óleo Isolante*, Dissertação de mestrado em Química Analítica submetida a Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 1997
- 98 CÁCERES, O.; TUNDISI, J.G.; CASTELLAN, O.A.M.; *Residue of Organochloric Pesticides in Reservoirs in São Paulo State*, **Ciência e Cultura**, 39(3), 259-264, 1987
- 99 Relatório da CETESB de 1995 - Situação dos Recursos Hídricos do Rio Paraíba do Sul e Serra da Mantiqueira - Comitê das Bacias Hidrográficas do Rio Paraíba do Sul Serra da Mantiqueira.
- 100 Relatório do IBGE de 1995 - "Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística"
- 101 Relatório da CETESB de 1995 - "Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos" (UGRHI).
- 102 Relatório da CETESB de 1995 - "Situação dos Recursos Hídricos do Rio Paraíba do Sul e Serra da Mantiqueira" - Comitê das Bacias Hidrográficas do Rio Paraíba do Sul Serra da Mantiqueira.
- 103 MADENJIAN, C.P.; ELLIOTT, R.F.; SCHIMDT, L.J.; DESORCIE, T J; HESSELBERG, R J; QUINTAL, R.T.; BEGNOCHE, L.J.; BUCHARD, P.M; HOLEY, M.E., *Net Tropic Transfer Efficiency of PCBs to Lake Michigan Coho Salmon from Their Prey*, **Environ. Sci. Technol**, 32, 3063- 3067, 1998.

-
- 104 BRIGHT, D.A.; DUSHENKO, W.T.; GRUNDY, S.L.; REIMER, K.J.; *Effects of Local and Distant Contamination Source Polychlorinated Biphenyls and other Organochlorines in Bottom Dwelling Animals from an Arctic Estuary* **Sci. Total Environ.**, 160/161, 265-283, 1995.
- 105 UNDERSSON, P.L. BERG, A.H., OLSSON, P., TYSKLIND, N. *Distribution of Selected Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Brain and Liver of Arctic Char (*Salvelinus alpinus*)*", **Mar. Environ. Res.**, 46(1-5), 501-504, 1998.
- 106 BRIGHT, D.A.; GRUNDY, S.L.; REIMER, K.J. *Differential Bioaccumulation of Non-ortho Substituted and Other PCB Congeners in Coastal Arctic Invertebrates and Fish*, **Environ. Sci. Technol.**, 29(10), 2504-2512, 1995.
- 107 ARAÚJO, F.G.; *Composição e Estrutura da Comunidade de Peixes do Médio e Baixo Paraíba do Sul, R.J.*, **Revista Brasileira de Biologia**, 56(1), 123-133, 1996.
- 108 MORAES, G.P.F.M.; BARBOLA, F.I. *Hábito Alimentar e Morfologia do Tubo Digestivo de *Hoplias malabaricus* (Osteichthyes, Erythrinidae) da Lagoa Dourada, Ponta Grossa, Paraná, Brasil*, **Acta Biol. Par. Curitiba**, 24, (1,2,3,4), 1-23, 1995
- 109 PIVA, P.M., *Crescimento, Alimentação e Reprodução da Traira, *Hoplias Malabaricus* (Bloch), no Nordeste Brasileiro*, Tese de Doutorado submetido ao Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, , 1974
- 110 BURGESS, W.E., *Atlas of Freshwater and Marine Catfishes*, T.F.H. Publications, USA, 1989.
- 111 FRAME, G.; *Congener-Specific PCB Analysis*, **Analytical Chemistry**, 468-475, August, 1997
- 112 <http://www.cetesb.br/QualidadeRios/GP09.htm>

-
- 113 SCHENCK, F.J., CALDERON, L.; PODHORNIAK, K.; *Determination of Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyls Residues in Fatty by Taden Solid- Phase Extraction Cleanup*", **J. AOAC International**, 79(5), 1209-1214, 1996.
- 114 WERNIMONT, G.T., "Use of Statistic and Evaluate Analytical Methods", Willian Spendley, USA, 1993
- 115 BOER, J.; MEER, J.; BRINKMAN, U. A. T.; *Determination of Chlorobiphenyls in Seal Blubber, Marine Sediments, and Fish: Interlaboratory Study*," **J. AOAC International**, 79(1), 83-96, 1996.
- 116 CAMPFENS, J.; MACKAY, D ; *Fugacity-Based Model of PCB Bioaccumulation in Complex Aquatic Food Webs*, **Environ. Sci. Technol.**, 31(2), 577-583, 1997.
- 117 RUUS, A.; UGLAND, K.I.; ESPELAND, O.; SKAARE, J.U.; *Organochlorine Contaminants in Local Marine Food Chain from Jarfjord, Northern Norway*, **Mar. Environ. Res.** 48, 131-146, 1999
- 118 HANSEN, B. G., PAYA-PEREZ, A.; RAHMAN, M.; LARSEN, B.; *QSARs for K_{ow} e K_{oc} of PCB Congeners: a Critical Examination of Data , Assumptions and Statistical Approaches*, **Chemosphere**, 39(13), 2209-22228, 1999.
- 119 WALKER, C.H.. *Persistent Pollutants in Fish - Eating Sea Birds Bioaccumulation, Metabolism and Effect* **Aquatic Toxicology**, 17, 293 - 324, 1990
- 120 Yang, Y ; Miller, D.J., Hawthorne, *Solid – Phase Microextraction of Polychlorinated Biphenyls* **J. Chrom. A**, 800, 257-266, 1998.
- 121 RAMOS, E. U.; MEIJER, VAES, W. H. J.; VERHAAR, H.J.M.; HERMENS, J L. M.; *Using Sholid –Phase Microextraction to Determine Partition Coefficients to Humic Acids and Bioavailable Concentration of Hydrophilic Chemicals*, **Environ. Sci. Technol.** 32, 3430-3435, 1998

122 POON, KA-FAI, LAM, P. K. S.; LAM, M. H. W.; *Determination of Polychlorinated Biphenyls in Human Blood Serum by SPME*, **Chemosphere**, 39(6), 905-912, 1999.

11 Apêndice

Traíra (*Hoplias malabaricus*)

Cromatograma de fígado de traíra do ponto 2 (Jacareí) submetido a Extração 6.7.1, Cleaupn item 6.8, análise cromatográfica do item 6.6.2. e análise cromatográfica do item 6.6.2.

Traíra (*Hoplias malabaricus*)

Cromatograma de fígado de traíra do ponto 2 (Jacareí) com fortificação de concentração 25 ng/g da solução dos 12 congêneres de PCBS submetido a Extração 6.7.1, Cleanup item 6.8, análise cromatográfica do item 6.6.2. e análise cromatográfica do item 6.6.2.

Aroclor[®] 1242

Cromatograma da solução com concentração 100 ng/g do Aroclor[®] 1242 submetido a análise cromatográfica do item 6.6.2.

Aroclor[®] 1254

Cromatograma da solução com concentração 100 ng/g do Aroclor[®] 1242 submetido a análise cromatográfica do item 6.6.2.

Aroclor[®] 1260

Cromatograma da solução com concentração 100 ng/g do Aroclor[®] 1242 submetido a análise cromatográfica do item 6.6.2.