Recebido em 12/05/03
411
Mal Lila
13/05/03

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E BIFENILOS
POLICLORADOS EM SEDIMENTOS E ALGAS DE SANTOS E
CANANÉIA, SP, BRASIL**

Maria Auxiliadora Costa Matos

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Rolf Roland Weber

Orientador

SÃO PAULO
03 de dezembro de 2002

DEDALUS - Acervo - CQ

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Matos, Maria Auxiliadora Costa
M433r Resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilos
policlorados em sedimentos e algas de Santos e Cananéia,
SP, Brasil / Maria Auxiliadora Costa Matos. -- São Paulo,
2002.
201p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Weber, Rolf Roland

1. Química ambiental 2. Oceanografia química I. T.
II. Weber, Rolf Roland, orientador

540amb CDD

***"Resíduos de Pesticidas Organoclorados e Bifenilos
Policlorados em Sedimentos e Algas de Santos e
Cananéia, SP, Brasil"***

**MARIA AUXILIADORA
COSTA MATOS**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. ROLF ROLAND WEBER
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LUCIO ANGNES
IQ – USP

Profa. Dra. MARIA OLIMPIA DE OLIVEIRA REZENDE
IQ SC – USP

Profa. Dra. MARY ROSA RODRIGUES DE MARCHI SANTIAGO DA SILVA
IQ – UNESP – Araraquara

Prof. Dr. JORGE MOREIRA VAZ
IPEN – SP

SÃO PAULO
03 DE DEZEMBRO 2002.

Dedicado
a meus pais e irmãos,
a Renato e
a Mateus.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rolf Roland Weber pela orientação e à confiança sempre demonstrada, além da sua amizade, apoio e incentivo.

A Prof^a Dra. Rosalinda Carmela Montone pelo apoio, colaboração e incentivo no desenvolvimento deste trabalho, e principalmente pela amizade...

A Prof^a Dra. Márcia Bícago, por seu apoio, sugestões, conversas, amizade, por tudo...

A Satie, sempre prestativa, obrigada por tudo, principalmente por sua amizade, preocupação e tempo...

A Gleby por sua grande amizade, companheirismo, solidariedade e nossas boas conversas...

Ao Lourival por todo apoio e dedicação ao seu trabalho...

A toda turma do LAB-QOM: Bete, César, Denis, Gilvan, Laércio, Patrícia, Fernando, Silvia, Silvio, Rafael, pelo companheirismo e ajuda de todos. Um agradecimento especial ao Gilvan por sua ajuda em várias etapas desta jornada.

Ao Fernando, Gleby e Patrícia nas coletas de amostras.

A Ediza pela ajuda nas coletas e identificação das algas.

Ao Prof. Dr. Eurico Cabral de Oliveira Filho por todo apoio e colaboração neste trabalho.

Aos Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques, Edilson de Oliveira e Samara Cazzoli y Goya, do laboratório de Oceanografia Geológica do IOUSP, pelas análises granulométricas.

Aos Prof. Dr. Moysés Tessler e Dr. Rubens Figueira do laboratório de Oceanografia Geológica do IOUSP pela realização das análises de datação do sedimento.

Ao Alcides, Amaro, D. Cida, Elô, Eliete, Giba, June, Miriam, Neca, Sandrinha, e demais integrantes do IO.

A toda equipe da biblioteca do IO-USP, sempre simpática e atenciosa.

À amiga Magda por todo carinho, apoio, incentivo e amizade.

A Ângela, Cecília e ao casal Lucildes e Jivaldo, por todo carinho e atenção.

Aos colegas Carol, Cristiane, Gilberto, Giza, Eduardo e Isabel, Luciana, Humberto, Pilar, William, Vânia e demais colegas do IQ.

Aos meus pais e irmãos, os primeiros e maiores incentivadores!

Aos meus queridos e amados meninos, Mateus e Renato.

Ao CNPQ pela bolsa de Doutorado.

A todos que não foram citados, mas que contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

ÍNDICE

Abreviaturas.....	I
Índice de tabelas.....	II
Índice de figuras.....	V
Resumo.....	VIII
Abstract.....	IX

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS.....	1
1.1.1 CONTROLE DE DOENÇAS E BENEFÍCIOS PARA AGRICULTURA.....	2
1.1.2 PROPRIEDADES DOS ORGANOCLORADOS.....	4
DDT.....	4
HEXACLOROCICLOHEXANO.....	5
CICLODIENOS.....	6
1.2 BIFENILOS POLICLORADOS.....	6
1.2.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS PCBs.....	9
1.3 CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE MARINHO POR ORGANOCLORADOS.....	9
1.4 ÁREAS DE ESTUDOS.....	13
1.4.1 COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA.....	13
1.4.2 BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE.....	15
1.5 OBJETIVO GERAL.....	19
1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
2.1 AMOSTRAGEM.....	20
2.1.1 LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA.....	20
2.1.2 COLETA DE SEDIMENTOS.....	20
2.1.3 COLETA DE ORGANISMOS.....	25
2.2 MATERIAL E REAGENTES.....	26
2.2.1 SELEÇÃO DOS ANALITOS.....	26
2.2.2 SOLUÇÕES PADRÃO.....	27
2.2.2.1 ORGANISMOS.....	27
2.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	27
2.2.4 DATAÇÃO DO SEDIMENTO.....	31
2.2.5 OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA.....	31
2.2.5.1 SELEÇÃO DO SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO.....	31
2.2.5.2 PADRONIZAÇÃO DA COLUNA PARA PURIFICAÇÃO DOS EXTRATOS DE SEDIMENTOS.....	32
2.2.5.3 PADRONIZAÇÃO DA COLUNA PARA PURIFICAÇÃO DOS EXTRATOS DE ORGANISMOS.....	34
TESTE 1: SOLVENTE DE ELUIÇÃO PARA COLUNA DE <i>SEPHADEX</i>	35
TESTE 2: PUREZA DA MISTURA DE SOLVENTE SELECIONADO.....	36
TESTE 3: PADRONIZAÇÃO DA COLUNA QUANTO À ELUIÇÃO DOS ANALITOS.....	37
COLUNA DE ALUMINA.....	37
COLUNA DE <i>SEPHADEX</i>	37
MONTAGEM DA COLUNA DE <i>SEPHADEX</i>	37
ELUIÇÃO DAS COLUNAS.....	38
TESTE 4: PADRONIZAÇÃO DAS COLUNAS PARA REMOÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA (MOE).....	39
EXTRAÇÃO DA AMOSTRA.....	39
ELUIÇÃO DAS COLUNAS.....	39
TESTE 5: APLICAÇÃO DA METODOLOGIA.....	40
2.2.6 OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	40
2.2.7 METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS ORGANOCLORADOS.....	40
2.2.7.1 PREPARAÇÃO DA ALUMINA, SULFATO DE SÓDIO E LÃ DE VIDRO.....	40

2.2.7.2	ATIVACÃO E DESATIVACÃO PARCIAL DA ALUMINA	40
2.2.7.3	ATIVACÃO DO COBRE METÁLICO	41
2.2.7.4	EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS	41
2.2.7.5	PURIFICAÇÃO DOS EXTRATOS	42
2.2.7.6	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS OTIMIZADAS	45
2.2.7.7	QUANTIFICAÇÃO	47
2.2.8	VALIDAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE	47
2.2.8.1	CURVA ANALÍTICA	47
2.2.8.2	SOLUÇÃO CONTROLE	48
2.2.8.3	ANÁLISE DE DUPLICATAS	48
2.2.8.4	BRANCO DO SOLVENTE	48
2.2.8.5	BRANCO DO MÉTODO	48
2.2.8.6	BRANCO DO LABORATÓRIO FORTIFICADO (BLF) E DUPLICATA (BFLD)	49
2.2.8.7	MATRIZ FORTIFICADA (MF) E DUPLICATA (MFD)	49
2.2.8.8	RECUPERAÇÃO DO PADRÃO <i>SURROGATE</i> (PS)	50
2.2.8.9	SOLUÇÃO PADRÃO INTERNO (PI)	50
2.2.8.10	ANÁLISE CONFIRMATÓRIA	50
2.2.8.11	LIMITE DE DETECÇÃO	52
2.2.8.12	MATERIAL DE REFERÊNCIA	54
2.2.8.13	EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO	54
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1	OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA	55
3.1.1	SELEÇÃO DO SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO	55
3.1.2	PADRONIZAÇÃO QUANTO A ELUIÇÃO DOS ANALITOS	55
3.1.2.1	SEDIMENTOS	58
3.1.2.2	ORGANISMOS	59
	COLUNA DE ALUMINA	59
	COLUNA SEPHADEX 1	63
	COLUNA <i>SEPHADEX</i> 2	64
3.1.3	PADRONIZAÇÃO QUANTO A RETENÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA	71
3.1.4	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA	76
3.2	OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	79
3.2.1	DESEMPENHO DO CROMATÓGRAFO	80
3.2.2	PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA DA COLUNA	81
3.2.3	VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE	82
3.2.4	VALIDAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE	83
3.2.4.1	CURVA ANALÍTICA	83
3.2.4.2	SOLUÇÃO CONTROLE	83
3.2.4.3	LIMITE DE DETECÇÃO	83
3.2.4.4	MATERIAL DE REFERÊNCIA	85
3.3	AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	93
3.3.1	CONCENTRAÇÃO DOS ORGANOCLORADOS	93
3.3.1.1	COMPLEXO ESTUÁRINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA	93
	MIREX e CICLODIENOS	93
	HCb	93
	HCHs	94
	DDT	95
	PCBs	97
	VALOR EQUIVALENTE EM AROCLOR	98
3.3.1.2	BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE	104
	CICLODIENOS	104
	HCb	104
	HCHs	106
	DDTs	107
	PCBs	108
	EQUIVALENTES EM AROCLOR	110
3.3.2	DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DOS PESTICIDAS E PCBs	118
3.3.2.1	HCH	122
	SANTOS	122
3.3.2.2	DDT	125
	CANANÉIA	125

SANTOS.....	126
3.3.2.3 PCBs	129
CANANÉIA	129
SANTOS.....	129
3.3.3 AVALIAÇÃO CRONOLÓGICA DA ENTRADA DE DDT NO AMBIENTE	130
3.3.4 FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA	135
3.3.5 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	137
3.4 TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS	142
3.4.1 CONCENTRAÇÃO DOS ORGANOCOLORADOS.....	142
HCHs	142
DDTs	143
PCBs.....	144
3.5 BIOTA.....	159
3.5.1 CONCENTRAÇÃO DOS ORGANOCOLORADOS.....	159
3.5.1.1 COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA.....	159
PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS.....	159
PCBs	159
EQUIVALENTE EM AROCLOR	160
3.5.1.2 BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE	163
HCB e MIREX	163
CICLODIENOS	163
HCH.....	164
DDTs.....	165
PCBs	167
EQUIVALENTE EM AROCLOR	168
3.5.2 DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DOS PESTICIDAS E PCBs EM SANTOS.....	173
3.5.2.1 HCH	175
3.5.2.2 DDTs.....	176
3.5.2.3 PCBs	178
3.5.3 FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA	179
3.6 COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS	180
4 CONCLUSÕES.....	183
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	185
6 ANEXO I	197
CURRICULUM VITAE.....	198

ABREVIATURAS

APA	Área de proteção Ambiental
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CRM	Certified Reference material
DDA	Ácido 2,2-bis(4-clorofenil)-acético
DBOFB	4,4'-dibromooctafluorobfenilo
DDD	Dicloro-difenil-dicloroetano
DDE	Dicloro-difenil-dicloroeteno
DDMU	2,2- bis-(p-clorofenil)-1-monocloroetileno
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
PRD	Percentual relativo da diferença
GERG	<i>Geochemical and Environmental Research Group</i>
GPS	Global position System
HCH	Hexaclorociclohexano
HCB	Hexaclorobenzeno
ICES	International Council for Exploration of Sea
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica
ILMR	International Laboratory of Marine Radioactivity
IO	Instituto Oceanográfico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDM	Limite de detecção do método
LQM	Limite de quantificação do método
MEL	Laboratório de Ambiente Marinho da Agencia Internacional de Energia Nuclear
MO	Fração lipidica eluída
MOE	Fração lipidica extraída
MOR	Fração lipidica retida
NOAA	<i>National Oceanic Atmospheric Administration, USA</i>
NS&T	<i>National Status and Trends</i>
Ocs	Organoclorados
PCB	Bifenilos Policlorados
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
POPs	Poluentes Orgânicos Prioritários
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SRM	Standard reference material
SUCEN	Superintendência de Controle de Endemias
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
TCMX	Tetracloro-m-xileno
UNEP	Programa Ambiental das Nações Unidas
USF&W	<i>United and States Fish and Wildlife Service</i>

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1: PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ESTUDADOS.....	7
TABELA 1.2: CONGÊNERES DE PCB E TOTAL DE ISÔMEROS DE ACORDO COM BALLSCHMITER & ZELL (1980).	8
TABELA 1.3: EMPRESAS PORTUÁRIAS E INDÚSTRIAS QUE UTILIZAM, PRODUZEM OU GERAM RESÍDUOS QUE CONTENHAM POLUENTES ORGANOCLORADOS.	17
TABELA 2.1: COORDENADAS GEOGRÁFICAS E PROFUNDIDADE, DATA E HORÁRIO DOS PONTOS DE COLETA NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/98)	23
TABELA 2.2: COORDENADAS GEOGRÁFICAS E PROFUNDIDADE, DATA E HORÁRIO DOS PONTOS DE COLETA NA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (ABRIL/98).....	24
TABELA 2.3: RELAÇÃO DOS ANALITOS ANALISADOS E SUAS ESTRUTURAS.....	28
TABELA 2.4: ESQUEMA PARA A ADIÇÃO DOS PADRÕES NAS AMOSTRAS PARA ESCOLHA DO SOLVENTE EXTRATOR.	32
TABELA 2.5: ESQUEMA PARA ADIÇÃO DOS PADRÕES E ELUIÇÃO DOS SOLVENTES NO TESTE PARA RECUPERAÇÃO DOS COMPOSTOS LEITO DE ALUMINA/COBRE/SULFATO DE SÓDIO.....	34
TABELA 2.6: ESQUEMA DOS TESTES PARA OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA PARA TRATAMENTO DOS EXTRATOS DE ORGANISMOS.	35
TABELA 2.7: COMPARAÇÃO ENTRE CRITÉRIOS PARA CONTROLE DE QUALIDADE DO MÉTODO.....	51
TABELA 2.8: COMPORTAMENTO DOS OCs SUBMETIDOS AO TRATAMENTO QUÍMICO PARA CONFIRMAÇÃO DOS ORGANOCLORADOS.	53
TABELA 3.1: CONCENTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO OBTIDOS PARA OS ANALITOS UTILIZANDO N-HEXANO/DCM (1:1) COMO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO.	56
TABELA 3.2: CONCENTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO OBTIDOS PARA OS ANALITOS UTILIZANDO N-HEXANO COMO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO.....	57
TABELA 3.3: RECUPERAÇÃO OBTIDA PARA OS ANALITOS NAS FRAÇÕES ELUÍDAS NAS COLUNA DE ALUMINA/COBRE/Na ₂ SO ₄ COM DIFERENTES MISTURAS DE SOLVENTES PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS.	60
TABELA 3.4: RECUPERAÇÃO MÉDIA ACUMULADA EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA COM AS TRÊS MISTURAS DE SOLVENTE TESTADAS PARA COLUNA DE ALUMINA APLICADA EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.	62
TABELA 3.5: PERCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS OBTIDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE ALUMINA PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.	65
TABELA 3.6: PERCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS OBTIDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE SEPHADEX 1 PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.	67
TABELA 3.7: PERCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS OBTIDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE SEPHADEX 2 PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.	69
TABELA 3.8: TEOR DE FRAÇÃO LIPÍDICA ELUÍDA (MO) EM CADA FRAÇÃO OBTIDA PARA A PADRONIZAÇÃO DAS COLUNA DE ALUMINA, SEPHADEX 1, SEPHADEX 2 PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.	72
TABELA 3.9: VALORES ACUMULADOS DA MASSA DO RESÍDUO APÓS EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE, DA PERCENTAGEM DA FRAÇÃO LIPÍDICA RETIDA NA COLUNA (MOR) NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE ALUMINA PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	72
TABELA 3.10: VALORES ACUMULADOS DA MASSA DO RESÍDUO APÓS EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE, DA PERCENTAGEM DA FRAÇÃO LIPÍDICA RETIDA NA COLUNA (MOR) NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE SEPHADEX 1 PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.	73
TABELA 3.11: VALORES ACUMULADOS DA MASSA DO RESÍDUO APÓS EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE, DA PERCENTAGEM DA FRAÇÃO LIPÍDICA RETIDA NA COLUNA (MOR) NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE SEPHADEX 2 PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.	73
TABELA 3.12: CAPACIDADE DE RETENÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA, RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS E VOLUMES DE ELUIÇÃO CALCULADOS PARA CADA COLUNA TESTADA.	74
TABELA 3.13 CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE HCB, ALDRIN, DIELDRIN, ENDRIN E MIREX EM MACROALGAS DE CARAGUATATUBA, SP (SETEMBRO/2001).	77
TABELA 3.14: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS ISÔMEROS DE HCH EM MACROALGAS DE CARAGUATATUBA, SP (SETEMBRO/2001).	77
TABELA 3.15: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE DDTs EM MACROALGAS DE CARAGUATATUBA,	

SP (SETEMBRO/2001).....	77
TABELA 3.16: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS CONGÊNERES DE PCBs EM MACROALGAS DE CARAGUATATUBA, SP (SETEMBRO/1999).	78
TABELA 3.17: CONDIÇÕES CROMATOGRAFICAS TESTADAS.	82
TABELA 3.18: LIMITES DE DETECÇÃO MÉTODO PARA A MATRIZ DE SEDIMENTO (PESO SECO).	86
TABELA 3.19: LIMITES DE DETECÇÃO DO MÉTODO PARA A MATRIZ DE ALGAS (LIOFILIZADA).	87
TABELA 3.20: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PCBs DETERMINADOS NA AMOSTRA DE REFERÊNCIA SRM-1941 <i>ORGANIC IN MARINE SEDIMENT (NIST)</i>	89
TABELA 3.21: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PCBs DETERMINADOS NA AMOSTRA DE REFERÊNCIA SRM 2974 <i>ORGANIC IN FREEZE-DRIED MUSSEL TISSUE - MYTILUS EDULIS (NIST)</i>	90
TABELA 3.22: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PCBs DETERMINADOS NA AMOSTRA IAEA-357 <i>ORGANOCHLORINE COMPOUNDS AND PETROLEUM HYDROCARBONS IN SEDIMENT SAMPLE (IAEA)</i>	91
TABELA 3.23: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE HCB, ALDRIN, DIELDRIN, ENDRIN E MIREX NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL DE 1998).	99
TABELA 3.24: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS ISÔMEROS DE HCH NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL DE 1998).	99
TABELA 3.25: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE DDTs NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL DE 1998).	100
TABELA 3.26: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS CONGÊNERES DE PCBs SELECIONADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL DE 1998).	101
TABELA 3.27: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE ALGUNS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL DE 1999).	113
TABELA 3.28: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS ISÔMEROS DE HCH NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL DE 1999).	114
TABELA 3.29: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE DDTs NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL DE 1999).	115
TABELA 3.30: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS CONGÊNERES DE PCBs SELECIONADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL DE 1999).	116
TABELA 3.31: CONCENTRAÇÃO TOTAL, MÉDIA E INTERVALO DE CONFIANÇA (95% DE CONFIANÇA) E PROPORÇÃO NO TOTAL OBTIDA PARA CADA PESTICIDA ORGANOCLORADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA.	118
TABELA 3.32: CONCENTRAÇÃO TOTAL, MÉDIA INTERVALO DE CONFIANÇA A 95% DE CONFIANÇA E PROPORÇÃO DOS CONGÊNERES INDIVIDUAIS DE PCB RELATIVO À SOMA DAS MÉDIAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA.	119
TABELA 3.33: CONCENTRAÇÃO TOTAL, MÉDIA E INTERVALO DE CONFIANÇA 95% DE CONFIANÇA E PROPORÇÃO NO TOTAL OBTIDA PARA CADA PESTICIDA ORGANOCLORADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL DE 1999).	120
TABELA 3.34: CONCENTRAÇÃO TOTAL, MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA A 95% DE CONFIANÇA) E PROPORÇÃO DOS CONGÊNERES INDIVIDUAIS DE PCB RELATIVO À SOMA DAS MÉDIAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL DE 1999).	121
TABELA 3.35: TAXA DE P,P'-DDT/P,P'-DDTs e [DDT]/[DDE] CALCULADA PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA (ABRIL/1998).	132
TABELA 3.36: TAXA DE P,P'-DDT/P,P'-DDTs e [DDT]/[DDE] CALCULADA PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO ESTUÁRIO E BAÍA DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999).	132
TABELA 3.37: TEORES DE FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA (MOE) NOS SEDIMENTOS DO COMPLEXO	

ESTUARINO LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/ 1998) E NO SEDIMENTO DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999).	135
TABELA 3.38: ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E CLASSIFICAÇÃO (SHERPARD) DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/ 1998) E DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999).	140
TABELA 3.39: CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE OS PARÂMETROS SEDIMENTOLÓGICOS FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA E CONCENTRAÇÃO DE ORGANOCLORADOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/ 1998).	141
TABELA 3.40: CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE OS PARÂMETROS SEDIMENTOLÓGICOS, FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA E CONCENTRAÇÃO DE ORGANOCLORADOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999).	141
TABELA 3.41: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS NOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	146
TABELA 3.42: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE HCHs NOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	147
TABELA 3.43: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE DDTs NOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	148
TABELA 3.44: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE PCBs NOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	149
CONTINUAÇÃO DA TABELA 3.44	149
CONTINUAÇÃO DA TABELA 3.44	150
TABELA 3.45: ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E CLASSIFICAÇÃO (SHEPARD) DOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	158
TABELA 3.46 CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE HCB, ALDRIN, DIELDRIN, ENDRIN E MIREX NAS AMOSTRAS DA BIOTA DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (02/2001) E SANTOS-SÃO VICENTE (09/2000 E 01/2001).	171
TABELA 3.47: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS ISÔMEROS DE HCH NAS AMOSTRAS DA BIOTA DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (02/2001) E SANTOS-SÃO VICENTE (09/2000 E 01/2001).	171
TABELA 3.48: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DE DDTs NAS AMOSTRAS DE BIOTA DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (02/2001) E SANTOS-SÃO VICENTE (09/2000 E 01/2001).	171
TABELA 3.49: CONCENTRAÇÃO (NG.G ⁻¹ PESO SECO) DOS CONGÊNERES DE PCBs SELECIONADOS NAS AMOSTRAS DE BIOTA DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (02/2001) E SANTOS-SÃO VICENTE (09/2000 E 01/2001).	172
TABELA 3.50: CONCENTRAÇÃO TOTAL, MÉDIA E INTERVALO DE CONFIANÇA (95% DE CONFIANÇA) E PROPORÇÃO NO TOTAL OBTIDA PARA CADA ANALITO (PESTICIDAS ORGANOCLORADOS) NAS AMOSTRAS DA BIOTA DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	173
TABELA 3.51: CONCENTRAÇÃO TOTAL, MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA A 95% DE CONFIANÇA) E PROPORÇÃO DOS CONGÊNERES INDIVIDUAIS RELATIVA A SOMA DAS MÉDIAS NAS AMOSTRAS DA BIOTA DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	174
TABELA 3.52: VARIAÇÃO DAS RAZÕES DDT/DDTs, DDE/DDTs e DDD/DDTs EM MACROALGAS DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	176
TABELA 3.53: TEORES DE FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA (MOE) NAS AMOSTRAS DE <i>MACROPHYTAS</i> DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (FEVEREIRO/1999) E SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	180
TABELA 3.54: COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE DDTs EM SEDIMENTOS.	181
TABELA 3.55: COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE PCBs EM SEDIMENTOS.	181
TABELA 3.56: COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE DDTs EM <i>MACROPHYTAS</i>	181
TABELA 3.57: COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE PCBs EM <i>MACROPHYTAS</i>	182
TABELA 3.58: CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS: TEL & PEL.	182

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1: ÁREAS ENDÊMICAS DA MALÁRIA NO BRASIL (B) E CASOS AUTÓCTONES EM SÃO PAULO (C) (DUTRA, 2002).....	4
FIGURA 1.2: ESTRUTURA DOS PCBs.....	8
FIGURA 1.3: CICLO DOS ORGANOCLORADOS NO AMBIENTE AQUÁTICO (MONTONE, 1995).....	11
(QUENSEN <i>ET AL</i> , 1998).....	11
FIGURA 2.1: LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDOS NO LITORAL BRASILEIRO (A) E PONTOS DE COLETA NA REGIÃO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA SÃO PAULO, BRASIL, 1998 – 2000 (B).....	21
FIGURA 2.2 : PONTOS DE COLETA NA REGIÃO DA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE, SÃO PAULO, BRASIL (1998 – 2001).	22
FIGURA 2.4: HOMOGENIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ALGA (<i>ULVA FASCIATA</i>) LIOFILIZADA	30
FIGURA 2.5: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA EMPACOTAMENTO DA COLUNA DE ALUMINA PARA EXTRATOS DE SEDIMENTO.....	34
FIGURA 2.6: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA TESTAR A PUREZA DO ETANOL PARA ANÁLISE POR GC-ECD.....	36
FIGURA 2.7: METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE SEDIMENTO.	43
FIGURA 2.8: METODOLOGIA PARA ANÁLISE DA BIOTA	44
FIGURA 2.9: CROMATOGRAMA DA MISTURA PADRÃO DE PCBs E PESTICIDAS (PCBs/PESTICIDAS - 80 pg.µL ⁻¹) INJETADA NO GC-ECD NAS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E FLUXOS OIMIZADOS	46
FIGURA 3.1: RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS NA F1 ELUÍDA COM N-HEXANO/DCM (9:1) NA COLUNA DE ALUMINA PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS.....	61
FIGURA 3.2: RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS NA F1 ELUÍDA COM N-HEXANO/DCM (8:2) NA COLUNA DE ALUMINA PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS.....	61
FIGURA 3.3: RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS NA F1 ELUÍDA COM N-HEXANO/DCM (7:3) NA COLUNA DE ALUMINA PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS.....	61
FIGURA 3.4: RECUPERAÇÃO MÉDIA OBTIDA PARA OS ANALITOS EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA COM AS MISTURAS DE SOLVENTE TESTADAS EM COLUNA DE ALUMINA APLICADA EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO.	62
FIGURA 3.5: RECUPERAÇÃO MÉDIA ACUMULADA EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA COM AS TRÊS MISTURAS DE SOLVENTE TESTADAS PARA COLUNA DE ALUMINA APLICADA EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	62
FIGURA 3.6: DISTRIBUIÇÃO DAS RECUPERAÇÕES MÉDIAS DOS ANALITOS EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE ALUMINA (N-HEXANO:DCM, 7:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	66
FIGURA 3.7: DISTRIBUIÇÃO DAS RECUPERAÇÕES DOS PADRÕES SURROGATES EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE ALUMINA (N-HEXANO:DCM, 7:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	66
FIGURA 3.8: DISTRIBUIÇÃO DAS RECUPERAÇÕES MÉDIAS DOS ANALITOS EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE <i>SEPHADEX</i> 1 (N-HEXANO:ETANOL:DCM, 6:4:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	68
FIGURA 3.9: DISTRIBUIÇÃO DAS RECUPERAÇÕES DOS PADRÕES SURROGATES EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA <i>SEPHADEX</i> 1 (N-HEXANO:ETANOL:DCM, 6:4:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	68
FIGURA 3.10: DISTRIBUIÇÃO DAS RECUPERAÇÕES MÉDIAS DOS ANALITOS EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE <i>SEPHADEX</i> 2 (N-HEXANO:ETANOL:DCM - 6:4:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	70
FIGURA 3.11: DISTRIBUIÇÃO DAS RECUPERAÇÕES DOS PADRÕES SURROGATES EM CADA FRAÇÃO ELUÍDA NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE <i>SEPHADEX</i> 2 (N-HEXANO:ETANOL:DCM - 6:4:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	70
FIGURA 3.12: DISTRIBUIÇÃO DAS MÉDIAS ACUMULADAS PARA RECUPERAÇÕES DOS ANALITOS OBTIDAS NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE ALUMINA (N-HEXANO:DCM - 7:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	75
FIGURA 3.13: DISTRIBUIÇÃO DAS MÉDIAS ACUMULADAS PARA RECUPERAÇÕES DOS ANALITOS OBTIDAS NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE <i>SEPHADEX</i> 1 (N-HEXANO:ETANOL:DCM - 6:4:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	75
FIGURA 3.14: DISTRIBUIÇÃO DAS MÉDIAS ACUMULADAS PARA RECUPERAÇÕES DOS ANALITOS OBTIDAS NA PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE <i>SEPHADEX</i> 2(N-HEXANO:ETANOL:DCM - 6:4:3) PARA ANÁLISE DE ORGANISMOS.....	75

FIGURA 3.15: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE HCHs, DDTs, PCBs E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 (NG.G ⁻¹ PESO SECO) NAS AMOSTRAS DE MACROALGAS DE CARAGUATATUBA (SETEMBRO/2001).....	78
FIGURA 3.16: PROGRAMAÇÕES DE TEMPERATURA TESTADAS NAS COLUNAS HP-5 <i>TRACE ANALYSIS</i> E ULTRA 2 PARA ANÁLISE DOS PESTICIDAS OCs E PCBs POR GC-ECD.	81
FIGURA 3.17: CURVAS ANALÍTICAS DE ALGUNS ANALITOS (0,00; 5,00; 20,0; 60,0; 100 E 120 PG. µL ⁻¹) UTILIZANDO A TÉCNICA DA PADRONIZAÇÃO INTERNA, <i>SURROGATE</i> (PS) NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 100 PG. µL ⁻¹ DE DBOFB E 100 PG. µL ⁻¹ DE PCB-103 E PADRÃO INTERNO (PI) NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 100 PG. µL ⁻¹ DE TCMX.	84
FIGURA 3.18: CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SOLUÇÃO CONTROLE (A) E BRANCO DO MÉTODO (B) NO GC-ECD NAS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS NO ITEM 2.2.8.6	85
FIGURA 3.19: CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES CERTIFICADOS E VALORES OBTIDOS EXPRESSOS EM NG.G ⁻¹ PESO SECO, ERRO RELATIVO PARA ANÁLISE DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PCBs EM AMOSTRAS DE MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO SRM-1941 (A), SRM-2974 (B) E AMOSTRA DE EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO COM CERTIFICADO PROVISÓRIO IAEA-357 (C). TODOS OS VALORES OBTIDOS FORAM INCLUÍDOS NO CÁLCULO DE R E A (INCLINAÇÃO DA RETA).	92
FIGURA 3.20: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE HCB, MIREX, ALDRIN, DIELDRIN E ENDRIIN (NG.G ⁻¹ PESO SECO) NO SEDIMENTO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/1998). AMC IGUAL A PONTOS DE COLETA EM CANANÉIA	102
FIGURA 3.21: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE HCHs, DDTs, PCBs E AROCLORS (NG.G ⁻¹ PESO SECO) NO SEDIMENTO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/1998). AMC IGUAL A PONTOS DE COLETA EM CANANÉIA.	103
FIGURA 3.22.: OCORRÊNCIA DOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/1998).	103
FIGURA 3.23: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE ORGANOCLORADOS (NG.G ⁻¹ PESO SECO) NO SEDIMENTO NO ESTUÁRIO E BAÍA DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999). AMS IGUAL A PONTOS DE COLETA EM SANTOS E S. VICENTE.	111
FIGURA 3.24: OCORRÊNCIA DOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO ESTUÁRIO E BAÍA DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999).	112
FIGURA 3.25: PROPORÇÃO DOS ISÔMEROS DE HCH NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/1998) EM COMPARAÇÃO À COMPOSIÇÃO DO PRODUTOS TÉCNICOS BHC E LINDANO.	123
FIGURA 3.26: PROPORÇÃO DOS ISÔMEROS DE HCH NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO ESTUÁRIO E BAÍA DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999) EM COMPARAÇÃO A COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS TÉCNICOS BHC E LINDANO.	124
FIGURA 3.27: PROPORÇÃO DOS ISÔMEROS DE DDT E SEUS METABÓLITOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/1998) EM COMPARAÇÃO A COMPOSIÇÃO DO PRODUTO TÉCNICO DO DDT.	127
FIGURA 3.28: PROPORÇÃO DOS ISÔMEROS DE DDT E SEUS METABÓLITOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO ESTUÁRIO E BAÍA DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999) EM COMPARAÇÃO À COMPOSIÇÃO DO PRODUTO TÉCNICO DO DDT.	128
FIGURA 3.29: PROPORÇÃO RELATIVA DOS CONGÊNERES DE PCBs NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/1998) E DO ESTUÁRIO E BAÍA DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO E ABRIL/1999).	130
FIGURA 3.30: RAZÃO [DDT]/[DDE] PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA, SENDO [DDT]=P,P'-DDT+O,P'-DDT E [DDE]=P,P'-DDE+O,P'-DDE.	134
FIGURA 3.31: RAZÃO [DDT]/[DDE] PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL ESTUÁRIO E BAÍA DE SANTOS E SÃO VICENTE, SENDO [DDT]=P,P'-DDT+O,P'-DDT E [DDE]=P,P'-DDE+O,P'-DDE. AMS IGUAL A PONTOS DE COLETA EM SANTOS E S. VICENTE.	134
FIGURA 3.32: TEOR DE FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍVEL (MOE) NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL/98). AMC IGUAL A PONTOS DE COLETA EM CANANÉIA.	136
FIGURA 3.33: TEOR DE FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍVEL (MOE) NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E S. VICENTE (JANEIRO E ABRIL/99). AMS IGUAL A PONTOS DE COLETA EM SANTOS E S. VICENTE.	136

FIGURA 3.34: CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, BIFENILOS POLICLORADOS E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 (ng.g^{-1} PESO SECO) NO TESTEMUNHO DE SEDIMENTO P-1 DO ESTUÁRIO DE SANTOS (JANEIRO/2001).	151
FIGURA 3.35: GRÁFICOS AJUSTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, BIFENILOS POLICLORADOS E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 COM O TEOR DE LAMA (ng DE OCS.g^{-1} DE LAMA) NO TESTEMUNHO DE SEDIMENTO P-1 DO ESTUÁRIO DE SANTOS (JANEIRO/2001).	152
FIGURA 3.36: CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, BIFENILOS POLICLORADOS E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 (ng.g^{-1} PESO SECO) NOS TESTEMUNHO DE SEDIMENTO P-2 DO ESTUÁRIO DE SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	153
FIGURA 3.37: GRÁFICOS AJUSTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, BIFENILOS POLICLORADOS E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 COM O TEOR DE LAMA (ng DE OCS.g^{-1} DE LAMA) NO TESTEMUNHO DE SEDIMENTO P-2 DO ESTUÁRIO DE SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	154
FIGURA 3.38: CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, BIFENILOS POLICLORADOS E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 (ng.g^{-1} PESO SECO) NOS TESTEMUNHO DE SEDIMENTO P-3 DO ESTUÁRIO DE SANTOS (JANEIRO/2001).	155
FIGURA 3.39: GRÁFICOS AJUSTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, BIFENILOS POLICLORADOS E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 COM O TEOR DE LAMA (ng DE OCS.g^{-1} DE LAMA) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO DE SEDIMENTO P-3 DO ESTUÁRIO DE SANTOS (JANEIRO/2001).	156
FIGURA 3.40: OCORRÊNCIA DOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E CONGÊNERES DE PCBs NOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	157
FIGURA 3.41: PROPORÇÃO RELATIVA DOS CONGÊNERES DE PCBs NOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (JANEIRO/2001).	157
FIGURA 3.42: OCORRÊNCIA DOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PCBs NAS AMOSTRAS DE <i>MACROPHYTAS</i> DO COMPLEXO ESTUARINO DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL 1998 E 2000).	160
FIGURA 3.43: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE HCHs, DDTs, PCBs E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 (ng.g^{-1} PESO SECO) NAS AMOSTRAS DE <i>MACROPHYTAS</i> DO COMPLEXO ESTUARINO DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL 1998 E 2000).	161
FIGURA 3.44: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE HCHs, DDTs, PCBs E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 (ng.g^{-1} PESO SECO) NAS AMOSTRAS DE <i>MACROPHYTAS</i> DO COMPLEXO ESTUARINO DE IGUAPE E CANANÉIA (ABRIL 1998 E 2000).	162
FIGURA 3.45: OCORRÊNCIA DOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PCBs NAS AMOSTRAS DE MACROALGAS DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	168
FIGURA 3.46: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE HCB, MIREX, ALDRIN, DIELDRIN E ENDRIN (ng.g^{-1} PESO SECO) NAS AMOSTRAS DE MACROALGAS DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	169
FIGURA 3.47: DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE HCHs, DDTs, PCBs E EQUIVALENTES EM A-1254 E A-1260 (ng.g^{-1} PESO SECO) NAS AMOSTRAS DE MACROALGAS DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	170
FIGURA 3.48: PROPORÇÃO DOS ISÔMEROS DE HCH NAS AMOSTRAS DA BIOTA DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001) EM COMPARAÇÃO A COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS TÉCNICOS BHC E LINDANO.	175
FIGURA 3.49: PROPORÇÃO DOS ISÔMEROS DE DDT E SEUS METABÓLITOS NAS AMOSTRAS DA BIOTA DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001) EM COMPARAÇÃO A COMPOSIÇÃO DO PRODUTO TÉCNICO DO DDT.	177
FIGURA 3.50: VARIAÇÃO DAS RAZÕES DDT/DDTs, DDE/DDTs E DDD/DDTs EM MACROALGAS DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	177
FIGURA 3.51: PROPORÇÃO DOS CONGÊNERES DE PCBs NAS AMOSTRAS DA BIOTA DE SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	179
FIGURA 3.52: TEORES DE FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA (MOE) NAS AMOSTRAS DE <i>MACROPHYTAS</i> DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA (FEVEREIRO/1999) E SANTOS-SÃO VICENTE (SETEMBRO/2000 E JANEIRO/2001).	180
DUNKER, J. C.; SCHULZ, D.E AND PETRICK, G. (1988) SELECTION OF CHLORINATED BIPHENYL CONGENERS FOR ANALYSIS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES. MAR. POLL. BULL., 19 (1), 19-25.	187

RESUMO

Bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados são poluentes resistentes à degradação e têm sido identificados em vários compartimentos do ambiente marinho. O objetivo deste trabalho foi otimizar e validar a metodologia, e avaliar a contaminação por pesticidas organoclorados e PCBs em algas e sedimentos costeiros no Estuário e Baía de Santos-São Vicente e no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (SP).

Foram coletadas nessas regiões um total de 37 amostras de sedimento superficial, 3 testemunhos com 27 sub-amostras e 10 amostras de alga, no período de 1998-2001. O método, que incluiu a extração e purificação com solventes orgânicos e análise por GC-ECD, mostrou-se satisfatório dentro dos padrões internacionais.

Na região de Cananéia-Iguape predominaram os DDTs (sedimentos: 0,78 a 14,52 ng.g⁻¹ peso seco) e as maiores concentrações ocorreram nas proximidades da Cidade de Cananéia e Baía de Trapandé. Na região de Santos predominaram os PCBs (sedimentos: 4,08 a 133,42 ng.g⁻¹ peso seco, testemunhos de sedimentos: 3,70 a 44,65 ng.g⁻¹ peso seco e algas: 15,83 a 43,21 ng.g⁻¹ peso seco) e os maiores valores foram encontrados no emissário submarino, no Estuário de Santos, em locais próximos as indústrias, e no Estuário de São Vicente.

De maneira geral, as concentrações tanto de PCBs quanto de pesticidas organoclorados em Santos e Cananéia-Iguape foram baixas. Santos apresentou maior incidência de PCBs, provavelmente devido à industrialização, enquanto que em Cananéia-Iguape predominaram os pesticidas organoclorados, que podem ser atribuídos às antigas campanhas de saúde pública ou aplicações nas lavouras.

ABSTRACT

Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides are degradation resistant pollutants. They have been detected in several compartments of marine environment. The objective of this study was the optimization of the methodology and the evaluation of the contamination of chlorinated pesticides and PCBs in algae and coastal sediments in the Estuary and Bay of Santos-São Vicente and in the Lagunar Complex of Iguape and Cananéia (SP).

An amount of 37 samples of superficial sediment, 3 cores with 27 subsamples and 10 samples of algae was collected in the period of 1998-2001. The methodology was considered satisfactory within international standards, that includes extraction and clean up with organic solvents and analysis with GC-ECD.

In the Cananéia-Iguape region, DDTs were predominant and the highest levels were found around the city of Cananéia and in Trapandé Bay. In the Santos area, the PCBs were predominant and the highest values were found around the Santos Bay outfall and in the Estuary of Santos-São Vicente.

In general, either the concentrations of PCBs or chlorinated pesticides in Santos and Cananéia-Iguape were low. Santos presented higher incidence of PCBs, probably due to industrialization, while in Cananéia-Iguape the chlorinated pesticides predominated, and that can be attributed to past public health campaigns or to agricultural uses.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ambiente marinho é consequência, em grande parte, de várias atividades antrópicas. Novos compostos tóxicos são continuamente introduzidos no ambiente, aumentando a necessidade de métodos analíticos com sensibilidade e especificidade suficiente para o monitoramento destas substâncias em nível de traços. Dentre estes compostos estão os pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados.

Bifenilos policlorados (PCBs), pesticidas organoclorados e seus metabólitos têm sido identificados em vários compartimentos do ambiente marinho. As principais características destes compostos são: resistência à degradação no ambiente, propriedades lipofílicas e fenômeno de biomagnificação. No ambiente aquático estes compostos são rapidamente incorporados à matéria orgânica presente, sendo então distribuídos nos compartimentos bióticos e abióticos, tais como organismos e sedimentos.

O sedimento marinho pode atuar como reservatório temporário de vários poluentes de interesse ambiental, agindo como fonte de poluentes para espécies bentônicas e cadeia alimentar associada, oferecendo contínua re-exposição para a coluna d'água, além de fornecer registros históricos.

Em relação aos organismos, a bioacumulação destes compostos ocorre rapidamente, atingindo níveis de concentração cuja magnitude é várias ordens de grandeza superior à concentração na água. O processo de bioacumulação pode tornar mais fácil a quantificação de certos compostos, viabilizando o uso de algumas espécies de organismos como bioindicador da presença destes compostos no ambiente.

1.1 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Os pesticidas organoclorados foram os primeiros praguicidas a serem sintetizados com esse intuito. A legislação brasileira (Lei nº 7.802 de 11/07/89) aborda os termos “agrotóxicos e componentes” que são substâncias ou misturas de substâncias, naturais ou sintéticas destinadas a repelir ou combater pragas (SUCEN, 2001).

O grupo dos pesticidas organoclorados apresenta um grande número de substâncias com considerável diversidade de estruturas, propriedades e usos. Os três grupos mais representativos são DDT, ciclodienos (Aldrin e Dieldrin) e hexaclorociclohexanos (HCH).

No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde nº 329 de 02/09/85, restringe o uso dos pesticidas organoclorados em atividades agropecuárias, sendo somente autorizado o uso para os órgãos públicos responsáveis pelas Campanhas de Saúde. No entanto, valores residuais podem ser encontrados em diferentes compartimentos ambientais.

O uso de praguicidas foi um dos fatores que permitiu a manutenção do nosso estoque de alimentos, apesar do contínuo aumento da população e o decréscimo da área adequada para plantio (CARVALHO *et al.*, 1997). Os benefícios econômicos do controle e erradicação de doenças endêmicas¹, principalmente no meado do século passado, contribuíram para o decréscimo de casos de doenças e queda de produção, aumento da produção agrícola e valorização de terras.

1.1.1 CONTROLE DE DOENÇAS E BENEFÍCIOS PARA AGRICULTURA

O dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) foi o primeiro inseticida organoclorado sintetizado. A síntese foi desenvolvida por Othmar Zeidler em 1874, mas apenas em 1939, Paul Muller, pesquisador da Geigy, descobriu suas propriedades inseticidas o que lhe conferiu o prêmio Nobel de Química em 1948 (ZAMBRONE, 1986).

Em 1942, era pesquisado nos EUA um pesticida novo para combater a disseminação de doenças como a malária e o tifo, que abatia as tropas americanas durante a II Guerra Mundial. Entre os compostos testados o DDT foi de longe o mais eficiente (GLADWELL, 2001; BRANCO, 1995).

Após a II guerra, o DDT e outras substâncias foram empregadas na agricultura e em saúde pública, inclusive para uso doméstico. No Brasil, o BHC (HCH comercial) foi muito eficaz no combate ao barbeiro, vetor transmissor da doença de Chagas, possibilitando a eliminação deste vetor no Estado de São

¹ Doenças que se disseminam rapidamente em um determinado local.

Paulo no início da década de 1970. Foi também muito utilizado nas culturas de café e algodão. O DDT teve seu grande uso no combate ao vetor transmissor da malária, inclusive no litoral Paulista. Em decorrência da grande demanda, nas décadas de 1940 e 1950 foram instaladas as primeiras fábricas de BHC e DDT no Brasil (LARA, 1992; SILVA *et al.*, 2001).

O rápido e longo efeito residual obtido em baixas doses e o baixo custo do DDT teve grande impacto na saúde pública mundial e foi decisivo para a implementação do programa de erradicação da malária da OMS em 1957.

Na primeira metade do século XX, a malária atingia a Europa, Ásia, Caribe e América Latina. Estima-se que só na Índia, 800.000 pessoas morreram em um ano (GLADWELL, 2001); no Brasil, foram vítimas da malária cerca de 8 milhões de pessoas. Só em 1972, a pulverização com DDT em domicílios consumiu cerca de 4,04 milhões de Kg de DDT (CARVALHO *et al.*, 1988).

Atualmente, a malária está presente em mais de 100 países, sendo responsável por cerca de 300 a 500 milhões de casos ao ano e 1,2 a 2,7 milhões de óbitos; 90% dos casos ocorrem na África, principalmente em crianças. No Brasil, são mais de 600 mil casos anuais (SILVA *et al.*, 2001; DUTRA, 2002)

A FIGURA 1.1 apresenta mapas de áreas endêmicas da malária no Brasil e casos autóctones em São de Paulo.

A incidência da malária em São Paulo crescia no decorrer da década de 1930, tendo atingido 56% dos municípios. Atualmente, a Superintendência de Controle de Endemias do Estado de São Paulo (SUCEN) é o órgão responsável pelo controle das questões sanitárias que atingem de forma endêmica a população de São Paulo (SUCEN 2000-2001)

Os excelentes resultados obtidos com o emprego de praguicidas, intensificaram o seu uso. Inicialmente o aumento da produção era proporcional a quantidade utilizada de DDT, em consequência, houve uma grande expansão do DDT nas lavouras.

Atualmente, apenas a Índia e a China produzem DDT. Quanto ao seu uso, os dados são conflitantes. De acordo com GLADWELL (2001) cerca de 14 países ainda fazem uso de DDT e 23 de acordo com JOHANNESBURG (2000).

Em 2001, a UNEP acrescentou o DDT a lista dos Poluentes Orgânicos Persistentes da (POP) de uso restrito (GLADWELL, 2001).

FIGURA 1.1: Áreas endêmicas da malária no Brasil (B) e casos autóctones em São Paulo (C) (DUTRA, 2002).

1.1.2 PROPRIEDADES DOS ORGANOCLORADADOS

DDT

O DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) responsável pela origem do verbo dedetizar, foi um dos praguicidas mais difundidos na segunda metade do século passado. As suas propriedades inseticidas justificaram o seu longo e efetivo uso. Devido a sua persistência no ambiente, o DDT é até hoje um dos praguicidas mais estudados e relatados na literatura.

O DDT é um composto insolúvel na água e solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Suas propriedades lipossolúveis facilitam a acumulação nos tecidos adiposos do organismo animal. É estável na presença de ácidos fortes, porém hidrolisa-se facilmente em meio alcalino convertendo-se em DDE (dicloro-difenil-dicloroetano). A conversão do DDT a DDE também ocorre em organismos vivos e no meio ambiente, como resultado dos processos de metabolização e degradação (LARINI, 1993).

O produto técnico é uma mistura de isômeros mais impurezas. A composição varia entre: 65-80% do isômero p,p'-DDT, 15-21% do isômero o,p'-DDT, traços do isômero o,o'-DDT, de DDD (dicloro-difenil-dicloroetano) e de 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (LARINI, 1993).

O DDE (dicloro-difenil-dicloroetano) possui pouca ação inseticida. É um derivado resultante da perda de uma molécula de HCl do DDT. Na maioria dos organismos, o DDE presente é, em grande parte, proveniente da metabolização do DDT, realizada pelo próprio organismo. O restante provém da ingestão de alimentos contaminados (LARINI, 1993).

O DDD (dicloro-difenil-dicloroetano) é derivado do DDT e possui ação menos tóxica para certas espécies como o peixe, é também considerado menos tóxico para animais de sangue quente como aves e mamíferos (Branco, 1995b). É armazenado no tecido adiposo de organismos de animais. O produto técnico apresenta-se como uma mistura de isômeros, e outras substâncias correlatas sendo a maior proporção (90%) de p,p'-DDD (LARINI, 1993).

HEXACLOROCICLOHEXANO

O produto técnico (BHC) é a mistura dos principais isômeros do Hexaclorociclohexano, nas seguintes proporções: 55 a 70% de α , 5 a 14% de β , 10 a 12% de γ , 6 a 8% de δ e 3 a 4% de ϵ . Destes isômeros, apenas o gama apresenta propriedades inseticidas. O produto purificado, com cerca de 99% do isômero gama, ficou conhecido como lindano ou γ -BHC. O γ -HCH tem propriedades similares aos dos outros pesticidas, porém é mais polar e mais solúvel em água (WALKER, 1996). O HCH é estável à ação da luz, do calor, da umidade e dos ácidos fortes, no entanto sofre de cloração em meio alcalino (LARINI, 1993). No Brasil, por ter o custo mais baixo, o BHC foi mais empregado. Por ser mais volátil o BHC tem menor ação residual que o DDT (MARICONI, 1971).

CICLODIENOS

Aldrin, Dieldrin assemelham-se ao DDT quanto à solubilidade, lipofilicidade mas difere quanto ao modo de ação. São altamente tóxicos para mamíferos – LD₅₀ 40 a 60 mg/Kg (WALKER, 1996). O aldrin é estável em meios alcalino e ácido em pH>3. Quando exposto a luz é convertido em Dieldrin que é mais tóxico. O endrin é um estereo-isômero do Dieldrin (LARINI, 1993). No Brasil o Aldrin foi utilizado no tratamento de sementes e arroz e algodão para plantio (SANTIAGO, 1986).

A TABELA 1.1 apresenta algumas propriedades dos compostos estudados.

1.2 BIFENILOS POLICLORADOS

A comercialização industrial dos bifenilos policlorados (PCBs) teve início em 1929, porém seus problemas ambientais só foram descobertos em 1966 por JENSEN (1972).

Os PCBs são formados a partir da cloração de bifenilos na presença de catalisador (WHO, 1993). A reação de síntese é a substituição aromática eletrofílica envolvendo o íon carbono como intermediário, é que é estabilizado por substituições nas posições orto e para. Devido ao efeito estereo-eletrônico a substituição de cloros adicionais torna-se difícil. Com base nesses efeitos, a cloração pode ocorrer preferencialmente nas posições 2,5-, 2,3-, 2,4- ou 3,4-. Por este motivo os congêneres 52 e 153 são dominantes nas misturas comerciais (SCHULZ, *et al* 1989).

Teoricamente é possível a substituição de 1 a 10 átomos de cloro nos anéis aromáticos conduzindo a formação de até 209 congêneres (FIGURA 1.2), porém, destes, apenas 130 estão presentes em misturas comerciais. Dos 209, 78 podem apresentar isomeria rotacional (WHO, 1993). A estereoquímica dos congêneres depende da posição dos átomos de cloro nos anéis: coplanar ou não planar. A substituição de 2, 3 ou 4 átomos de cloro na posição orto, conduz a conformação não planar, apresentando estrutura globular, devido a interação destes átomos de cloro (WALKER, 1996).

TABELA 1.1: Propriedades dos compostos estudados.

COMPOSTOS	USOS ^a	APLICAÇÃO ^a	FORMULA ^{a,b} MOLECULAR	MASSA MOLECULAR	SOLUBILIDADE mg/L (20-25°C) ^a	T _{1/2} (DIAS) ^a	COEFICIENTE DE ADSORÇÃO K _{oc} (mL/g C.O.) ^a	PRESSÃO DE VAPOR mmHg (25°C) ^a	LIPOFILICIDADE ^b K _{ow}
HCB	fungicida	tratamento de sementes	C ₆ Cl ₆	284,8	0,005	1000 E	5 x 10 ⁴	1,1 x 10 ⁻⁵	5,47-6,18
Aldrin	inseticida	tratamento do solo	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,9	0,027	365	5 x 10 ³	6,6 x 10 ⁻⁸	5,66-7,4
Dieldrin	inseticida	Pulverização de colheitas	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,9	0,2	1000 E	1,2 X 10 ⁴	3,0x10 ⁻⁸	4,32-5,40
Endrin	inseticida (algodão, cana-de-açúcar, arroz)	Pulverização de colheitas	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,9	0,23	4300	1,0 X 10 ⁴	2,0x10 ⁻⁷	4,56
Mirex	inseticida		C ₁₀ Cl ₁₂	545,59	7, X 10 ⁻⁵	3000	1,0 X 10 ⁶	8 X 10 ⁻⁷	-
DDT	inseticida	Controle de mosquitos	C ₁₄ H ₆ Cl ₅	354,5	0,0055	2000	2,0 X 10 ⁶	1,9 x 10 ⁻⁷	3,98-6,12
DDE			C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318	0,1	1000	5,0 X 10 ⁴	6,5 X 10 ⁻⁶	5,63
DDD	inseticida	Controle de mosquitos	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320	0,02	1000	1,0 X 10 ⁵	1,0 X 10 ⁻⁶	-
HCH			C ₆ H ₆ Cl ₆	290,85	7	400	1,1 X 10 ³	3,3 X 10 ⁻⁵	3,66- 4,41
Lindano (γ-HCH)	inseticida vegetação, estocagem, animais)		C ₆ H ₆ Cl ₆	290,85					3,8
PCBs	industrial		C _x Cl _y H _(x-y)		0,04-0,2*				~10 ⁵

^a HORNSBY, et al, 1995 (valores 20-25° C)

* a solubilidade decresce com o aumento do número de Cl

^b NOBLE, 1993^b VERSCHUREN, 2001T_{1/2} = ln e x 2/KK_{C.O.} = coeficiente de adsorção ou absorção em carbono orgânico do solo

BALLSCHMITER & ZELL (1980) propuseram um sistema de numeração para identificar os congêneres de PCBs e que posteriormente foi adotado pela IUPAC. Na nomenclatura adotada os congêneres são numerados de 1 a 209 e classificados de acordo com o número de cloros na estrutura (TABELA 1.2).

Os PCBs comerciais são misturas complexas com diferentes concentrações dos congêneres ou percentagens em peso. A série *Aroclors* é designada por quatro números, os dois primeiros números representam o tipo de molécula e os dois últimos a percentagem de cloro no produto. Por exemplo no *Aroclor* 1260, o 12 refere-se ao número de carbonos nos anéis de bifenilos, sendo então uma mistura composta de bifenilos policlorados com 60% de cloro. (RACHDAWONG & CHRISTENSEN, 1997).

FIGURA 1.2: Estrutura dos PCBs

TABELA 1.2: Congêneres de PCB e total de isômeros de acordo com BALLSCHMITER & ZELL (1980).

CONGÊNERES	PCB	TOTAL DE ISÔMEROS
monoclorobifenilos	1 a 3	3
diclorobifenilo	4 a 15	12
triclorobifenilo	16 a 39	24
tetraclorobifenilo	40 a 81	42
pentaclorobifenilo	82 a 127	46
hexaclorobifenilo	128 a 169	42
heptaclorobifenilo	170 a 193	24
octaclorobifenilo	194 a 205	12
nonaclorobifenilo	206 a 208	3
decaclorobifenilo	209	1

No Brasil foram comercializadas principalmente as misturas Aroclor produzidas pela *Monsanto Chemical Company* nos EUA, com o nome de Ascarel®. O uso e comercialização destas misturas no Brasil foram regulamentadas em 1981. As Instruções normativas brasileiras de 1983, disciplinam as condições de manuseio, transporte e armazenamento de PCBs e/ou resíduos contaminados com PCBs (LARA, 1994).

1.2.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS PCBs

Os PCBs apresentam alta estabilidade química, resistência à ácidos e bases, alta estabilidade térmica e constante dielétrica (WHO, 1993). Devido a estas e outras propriedades, estes compostos foram largamente utilizados como fluidos isolantes em transformadores e capacitores, fluidos de transferência de calor e lubrificante, plastificantes, aditivos em tintas, cópias carbono e inseticidas organoclorados (RACHDAWONG & CHRISTENSEN, 1997; LARA, 1976).

Estas propriedades são também responsáveis pela alta persistência e acumulação dos PCBs no ambiente, especialmente em repositores finais como solos e sedimentos (RACHDAWONG & CHRISTENSEN, 1997).

A toxicidade dos congêneres de PCB para os organismos marinhos está relacionada com a estrutura e geometria dos compostos. Os congêneres que não apresentam Cl na posição orto (não orto substituídos) são os mais tóxicos, pois favorecem a configuração co-planar equivalente a estrutura do 2,3,7,8 TCDD (tetracloro dibenzo-p-dioxina). Devido a semelhança com o TCDD, os congêneres co-planares podem interagir com os receptores de TCDD causando grande impacto à biota marinha (FALANDYSZ *et al*, 1994). Alguns derivados mono- e di-orto substituídos também podem apresentar potencial tóxico para espécies aquáticas (HONG *et al*, 1995).

Em muitos países os PCBs foram banidos ou severamente restritos (HARDING *et al*, 1997). As maiores fontes de poluição tem sido os despejos industriais, disposição descuidada de efluentes e incineração de produtos que contenham resíduos de PCBs (WALKER, 1996; HARDING *et al*, 1997).

1.3 CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE MARINHO POR ORGANOCLORADOS

As principais fontes de emissão dos pesticidas organoclorados e PCBs são o uso agrícola, campanhas de Saúde Pública, manufatura, emissões atmosféricas resultantes de queima e incineração resíduos industriais.

Uma parte dos resíduos gerados entram nos rios e têm como destino final as zonas costeiras (WEBER, 1992). Chegam aos corpos d'água através

da lixiviação dos depósitos de resíduos e solos contaminados, lançamentos indevidos em esgotos domésticos, despejos industriais e deposição atmosférica.

Os organoclorados podem bioacumular e magnificar ao longo da cadeia alimentar (JONES & VOOGT, 1999). No ambiente aquático (FIGURA 1.3), podem ser rapidamente assimilados pelos organismos ou adsorvidos pelas partículas em suspensão (HIRAIZUMI *et al.*, 1979). Após a deposição das partículas no sedimento de fundo, tornam-se disponíveis para espécies bentônicas (KIDD *et al.*, 1998; NHAN *et al.*, 2001)

Devido ao transporte e o potencial de impacto destes compostos em regiões afastadas de fontes, todos os compostos pesquisados, com exceção do DDE, integram a lista dos POPs da UNEP (JONES & VOOGT, 1999; SAFE, 2000). Vários autores relatam a presença de organoclorados em áreas remotas como diversos compartimentos do ambiente marinho da Antártica (MONTONE *et al.*, 2001a; MONTONE *et al.*, 2001b; KALLENBORN, 1998, RISEBROUGH *et al.*, 1990) e Ártico (BRIGHT *et al.*, 1995). A presença destes compostos nestes ambientes remotos despertam o interesse nos mecanismos de transportes ao longo do tempo, estudados através da datação de testemunhos e do perfil da contaminação nos sedimentos.

Estudos sobre a taxa de sedimentação são considerados importantes para a compreensão da dinâmica que envolve a entrada de elementos fornecida pelas diversas fontes, nos ambientes aquáticos (RAZAK, *et al.* 1996; RACKE, 1996; SAITO *et al.*, 1997; RACHDAWONG *et al.*, 1998).

A meia vida ($T_{1/2}$) do DDT em ambiente marinho é de aproximadamente 5 anos (CARVALHO *et al.* 1992, *apud* TAVARES *et al.*, 1999); e a do DDE a DDMU aproximadamente 6 anos (QUENSEN III *et al.*, 1998). A FIGURA 1.4 apresenta a rota de degradação do DDT em sedimentos. Em condições aeróbias o DDT é convertido a DDE em condições anaeróbios a DDD (ZHANG *et al.*, 1999).

FIGURA 1.3: Ciclo dos organoclorados no ambiente aquático (MONTONE, 1995).

FIGURA 1.4: Via parcial da degradação do DDT em sedimentos marinhos. (JENSEN *et al.*, 1998).

De uma maneira geral, moléculas com alta polaridade tendem a participar de reações químicas e bioquímicas mais rapidamente do que moléculas com baixa polaridade. O comportamento de um composto orgânico depende da sua estrutura molecular e a presença de grupos funcionais é importante para a determinação da rota de metabolização e toxicidade (ALKER *et al.*, 1996).

Modelos sugerem que a volatilização dos compostos orgânicos persistentes, como os organoclorados, ocorrer nos trópicos. Após a volatilização, os compostos são transportados através da atmosfera e são depositados gradualmente em altas latitudes, dependendo da sua volatilidade. De acordo com estes modelos, as regiões de clima tropical em desenvolvimento são consideradas as fontes primárias de emissão destes compostos (CAVANAGH *et al.*, 1999).

Em condições de laboratório, em sistemas equilibrados, a concentração de compostos lipofílicos é diretamente proporcional ao teor de carbono orgânico no sedimento, mas em sistemas ambientais, dificilmente esta relação é comprovada. Já que a dessorção dos contaminantes é cineticamente limitada (KELLY, 1995)

Os organoclorados são xenobióticos² de origem antrópica e uma de suas características mais importantes é a persistência no ambiente, principalmente quando se refere aos PCBs, que podem permanecer no ambiente 20-30 anos. Apresentam também propriedades hidrofóbicas e lipofílicas, que determinam a tendência ao acúmulo no tecido adiposo dos organismos.

O destino dos poluentes no ambiente marinho é complexo e envolve diversos processos de interação e trocas, em vários compartimentos. A legislação brasileira não possui critérios de qualidade de sedimentos (LAMPARELLI *et al.*, 2001) e nem sempre existem valores de linha de base para as regiões estudadas, pois poucos estudos foram realizados na costa brasileira para esta classe de poluentes.

A classificação dos sedimentos marinhos pode ser fundamentada em critérios numéricos adotados para cada substância química: TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*). O TEL representa a concentração de contaminantes onde os efeitos tóxicos têm potencialidade rara de ocorrência, ou seja, representa uma pequena probabilidade de impacto. O PEL representa a concentração de contaminantes onde os efeitos tóxicos são esperados com frequência, ou seja, representa uma grande probabilidade de impacto (MacDONALD *et al.*, 1996).

² Compostos que são estranhos para um determinado organismo, e que podem ser tanto de origem natural como antrópica (WALKER, 1996).

A vegetação aquática pode absorver os poluentes através das cutículas das folhas e através das raízes. O transporte através das folhas ocorre por difusão passiva. Fatores como temperatura, solubilidade, lipofilicidade e composição da membrana determinam a maneira como essa molécula irá difundir através destas barreiras naturais por difusão passiva (WALKER, 1996).

No Brasil, poucos estudos foram realizados para avaliar a contaminação por pesticidas organoclorados e PCBs em ambiente marinho. Dos poucos trabalhos existentes, a maioria concentra-se na região Nordeste e Sudeste. TAVARES *et al*, 1988; COSTA, 1997, TAVARES *et al*, 1997, TAVARES *et al*, 1999 estudaram a Baía de Todos os Santos no Estado da Bahia e SANTOS *et al*, 2001 em Alagoas. LARA *et al*, 1980; TOMMASI, 1984; MONTONE *et al*, 1987; ALMEIDA, 1995, YOGUI, 2002 referem-se ao Litoral Paulista, BRITO *et al*, 2002 no Rio de Janeiro e SERICANO *et al*. 1995, TANIGUCHI, 1995 e 2001 na costa brasileira.

1.4 ÁREAS DE ESTUDOS

1.4.1 COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA

O Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia, localizado ao extremo Sul do Estado de São Paulo e Norte do Estado do Paraná, é um complexo sistema de canais entre três grandes Ilhas: Cardoso, Cananéia e Comprida. Ocupando uma extensão de 75 Km de planície costeira e delimitado pela coordenadas Latitudes 24°40'S e 25°10'S e Longitudes 47°25'W e 48°00'W (TESSLER, 1983, MIRANDA, 1996).

Economicamente é a região menos desenvolvida em ambos os estados. As atividades desenvolvidas estão baseadas na agricultura, principalmente na produção de bananas e chá mate, além da pesca e cultivo de ostras. Cerca de 40% dos mangues do litoral paulista encontram-se nesta região, sendo então, uma importante zona de reprodução de diversas espécies que são exploradas comercialmente e/ou consumidas pela população (ALMEIDA, 1995).

O sistema Cananéia-Iguape apresenta, ao longo do seus canais, um padrão hidrodinâmico fortemente influenciado pelas correntes geradas por

oscilações da maré e, em menor proporção, pela influência das descargas de água doce que adentram o Sistema (TESSLER, 2001).

A principal interligação com o sistema costeiro é através da Barra de Cananéia, embora existam também as Barras de Icapara, ao norte e a Barra de Ararapira, ao sul (MIRANDA *et al.*, 1996).

Entre 1978 e 1983, após o fechamento do Canal do Valo Grande, o Rio Ribeira de Iguape tornou a direcionar todo o fluxo através do seu leito original. Após 1983, com o rompimento da barragem que fechava a intercomunicação do sistema fluvial com o sistema costeiro, as águas do Rio Ribeira voltaram a se dividir entre o Valo Grande e seu canal original. Nos anos 90 cerca de 60% do fluxo fluvial era direcionado para o Valo Grande, e consequentemente para o Sistema Lagunar (TESSLER, 2001).

A água doce que chega ao sistema estuarino é proveniente da drenagem continental de um grande número de pequenos rios denominados de gambôas, cuja vazão não é monitorada. Antes do fechamento do Canal do Valo Grande, em 1978, a maior contribuição de água doce para sistema era através do Rio Ribeira do Iguape (MIRANDA *et al.*, 1995).

Na porção central da Baía de Trapandé encontra-se o canal mais profundo do Sistema. A Baía apresenta um padrão de deposição de sedimentos bastante influenciado pela hidrodinâmica do Sistema, principalmente pelos rios presentes (TESSLER, 2001).

O Vale do Ribeira foi um importante produtor de minério entre as décadas de 20 e 90 do século passado, principalmente minério de chumbo que teve o seu apogeu nas décadas de 1980 (TESSLER, 2001).

O Sistema Iguape-Cananéia integra uma Área de Proteção Ambiental da reserva da biosfera da Mata Atlântica. Abriga também uma das maiores formações de manguezais do litoral brasileiro, servindo de viveiro para mais de 70 espécies de peixes e banco de ostras e um importante sítio arqueológico de Sambaquis³. A região apresenta também uma das maiores populações do Boto Tucuxi no Brasil (IBAMA, 1996).

Constitui um dos ecossistemas litorâneos no Brasil mais fracamente povoado, persistindo atividades de subsistência ainda artesanais de

³ Sambaquis são depósitos de conchas e cascos de ostras acumulados por tribos brasileiras que habitavam o litoral, em períodos pré-histórico (MAGLIOCA, 1987).

comunidades caiçaras. Até hoje, mantem-se excluída do circuito formal de economia em relação ao resto do Estado. As Atividades predominantes são a bananicultura, representando cerca de 65% da produção agrícola do Vale do Ribeira, cultivo de cítricos e maracujá, hortaliças e legumes, extração de palmito, criação de búfalos e bovinos, pesca de camarão (IBAMA, 1996).

Cananéia é uma área endêmica de doenças como malária e doença de Chagas (ALMEIDA, 1995). O controle da malária na região foi feito com aplicação de DDT até o término do estoque deste produto em 1997, da regional de S. Vicente da SUCEN (SUCEN, 1999)

Devido ao fato de ser uma importante zona de reprodução de diversas espécies aquáticas, de importância ecológica e econômica, Cananéia é uma região de grande interesse para estudos e avaliação ambiental.

1.4.2 BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE

Os sistemas estuarinos de Santos e São Vicente, inseridos na região Metropolitana da Baixada Santista, abrigam o maior porto da América Latina, o Porto de Santos, e o maior pólo Industrial do país, situado em Cubatão. A poluição doméstica e industrial são responsáveis pela contaminação química, microbiológica, e as alterações físicas dos habitats resultantes de processos de erosão, assoreamento, aterros de canais e manguezais e intervenções no sistema de drenagem (LAMPARELLI *et al*, 2001).

A Baixada Santista, com uma área de 2372Km² e 1,5 milhão de habitantes, é o segmento mais dinâmico do litoral paulista, apoiando-se na atividades portuárias e no Complexo Industrial de Cubatão. Pode ser desdobrada em duas funções, cada uma com seu espaço geo-econômico definido: a Estuarina, com função urbana-portuária-industrial, correspondendo a Santos, São Vicente, Cubatão e distrito de Vicente de Carvalho; a de restinga com função de lazer e turismo, que compreende demais municípios. A região possui grande diversificação de atividades econômicas, com grande vocação turística, apresentando a maior frequência de turistas do Estado de São Paulo (CETESB, 2002; SABESP, 1997).

A cidade de Santos, além do Porto, apresenta indústrias pequenas, extensa área habitacional intensamente verticalizada junto à orla da praia. A

Ilha Barnabé e Alemoa são áreas de ocupação consolidada predominantemente com galpões industriais. Em São Vicente, a parte insular está totalmente ocupada: a oeste concentra-se a população de baixa renda e, em direção à serra, junto a Humaitá, observa-se áreas de adensamento. Cubatão, caracteriza-se pela descontinuidade da ocupação (SABESP, 1997).

Além da carga de poluição da própria região, existe a contribuição dos esgotos de São Paulo que são lançados no Rio Tiête e revertidos à represa Billings por meio do Rio Pinheiros, turbinados na Usina Henry Borden e então descarregados, pelos canais de fuga, no Rio Cubatão (BOLDRINI *et al.*, 1990).

A Bacia do Rio Cubatão constitui um dos principais recursos d'água da região, sendo os municípios de Cubatão, Santos e São Vicente atendidos pelos sistemas produtores de Cubatão e Pilões (SABESP, 1997).

No processo de industrialização, que teve início nos anos de 1950, aproveitando os insumos da região, instalaram-se a Refinaria Presidente Bernardes, a COSIPA e outras indústrias petroquímicas e complexos de fertilizantes. A partir de então, os rios da região passaram a receber grandes cargas poluidoras devido ao lançamento de efluentes industriais sem tratamento adequado, que afetaram a vida aquática e tornaram restritas as atividades recreativas da população local. O crescimento urbano desordenado também acarretou no agravamento do problema devido à proximidade entre indústrias e zonas habitadas (BOLDRINI *et al.*, 1990). De acordo com a CETESB (2002), hoje existem 260 indústrias prioritárias na região de Cubatão.

O lixo gerado pela população residente na região é estimada em 814 t/dia (CETESB, 2001). Os resíduos sólidos de Santos são dispostos no lixão próximo a Alemoa, na forma de vazadouros⁴ a céu aberto. Parte dos resíduos portuários, oriundos dos navios e da própria área portuária são depositados no local conhecido como Desvio do lixo, localizado próximo ao terminal da Alemoa. Outra parte é queimada em fornos, armazenados temporariamente, ou destinados a depósitos de sucatas. Em São Vicente os resíduos sólidos domésticos são destinados ao lixão da Sambaiatuba, próximo a favela de mesmo nome (CETESB, 1995).

O tratamento dos resíduos industriais englobam a queima (incineradores, fornos industriais, caldeiras e a céu aberto), solidificação,

reprocessamento, tratamento biológico, vazadouros particulares e aterros industriais, etc (CETESB, 1995).

Dragagens periódicas são realizadas no Canal de Acesso e na Bacia de evolução da COSIPA e no Canal do porto de Santos para garantir segurança na navegação. O sedimento dragado do estuário era indevidamente disposto no Dique do Furadinho e na região entre a Ilha da Moela e a Ponta da Barra ou Manduba. Atualmente o sedimento dragado é lançado na região oceânica, próxima a Ilha da Moela (CASARINI *et al*, 1997; LAMPARELLI *et al*, 2001).

Entre as diversas fontes de poluição da região dos Estuários e Baía de Santos e São Vicente (TABELA 1.3) destacam-se as indústrias químicas, petroquímicas e de fertilizantes, depósitos de resíduos industriais, esgotos, lixão (Alemoa e Sambaiaatuba), dragagem e disposição de sedimentos do Estuário, favelas principalmente em São Vicente. Contribuem também as operações em marinas, portos, terminais de Cargas (LAMPARELLI *et al*, 2001).

TABELA 1.3: Empresas portuárias e Indústrias que utilizam, produzem ou geram resíduos que contenham poluentes organoclorados.

POLUENTES	INDÚSTRIAS (PRODUTOS MANUFATURADOS)	EMPRESAS PORTUÁRIAS
Solventes halogenados (HCB formado como subproduto nos processos de cloração)	DOW Química (latex, polióis, poliuretano) Rhodia – UQC (organoclorados)	Brasterminas Dibal Granel Química Maia Mobil Slolthaven União
Organoclorados aromáticos	Rhodia - UQC (organoclorados)	-
Pesticidas organoclorados	Rhodia - UQC (organoclorados)	-

Fonte: Tabela adaptada de LAMPARELLI *et al*, 2001.

A Baixada Santista integra uma área de proteção ambiental (APA) da grande reserva da Mata Atlântica no Estado de São Paulo, inserida na Serra do Mar e vastas regiões de mangues (CETESB, 1995). Apresenta clima tropical chuvoso, com pluviosidade mais intensa nas encostas da Serra do Mar (SABESP, 1997).

⁴ Lugar onde se vaza líquido ou se despeja lixo.

A região de estudo apresenta diversos problemas ambientais e características desfavoráveis a dispersão dos poluentes. Existem intensas atividades industriais, portuárias, lazer e turismo, crescimento da população fixa e flutuante, e degradação de mangues. Os efluentes gerados pelas indústrias são por muitas vezes de difícil caracterização devido a sua natureza complexa, sendo os grandes contribuintes para presença de PCBs na região.

1.5 OBJETIVO GERAL

Otimizar uma metodologia analítica para avaliar os níveis de concentração dos resíduos de organoclorados em algumas regiões do litoral de São Paulo. A proposta inclui a determinação de pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em algumas espécies de organismos e principalmente nos sedimentos costeiros (superficial e testemunho) em dois ecossistemas do litoral Paulista: Baía e Estuário de Santos e o Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia.

1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Estudo, otimização e validação da metodologia analítica para determinação dos níveis de concentração dos organoclorados.

2) Mapeamento da distribuição espacial dos compostos organoclorados nos sedimentos costeiros.

3) Identificação e avaliação do emprego da flora (algas marinhas) como indicador da presença dos organoclorados no ambiente costeiro.

4) Verificação do grau de correlação entre os níveis de concentração dos organoclorados nos sedimentos (superficial e testemunho) com a análise granulométrica e fração lipídica extraída.

5) Verificar a correlação entre o nível de concentração dos compostos pesquisados e a taxa de sedimentação, através da datação (Pb^{210}) em amostras de testemunhos de sedimentos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAGEM

A metodologia adotada foi baseada nos procedimentos descritos em UNEP (1991). Recomenda-se o uso de materiais metálicos, de vidro ou de porcelana, previamente descontaminados em laboratório.

2.1.1 LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

As coletas foram realizadas em várias campanhas. No total foram obtidas 37 amostras de sedimento superficial (21 pontos em Santos e 16 pontos em Cananéia), 3 testemunhos com 27 sub-amostras da região de Santos e 10 amostras da biota (FIGURA 2.1 e 2.2). Os pontos de coleta foram definidos de acordo com a facilidade de acesso, meio de transporte, disponibilidade das espécies de organismos e fonte em potencial de compostos organoclorados. Desta maneira foi obtido um quadro que caracterizasse a área de estudo quanto à presença dos compostos estudados. A localização geográfica dos pontos (coordenadas latitude e longitude) foi obtida através do GPS (Global Position System) e a profundidade através de uma ecossonda portátil (TABELAS 2.1 e 2.2).

2.1.2 COLETA DE SEDIMENTOS

A coleta de sedimentos da região do Complexo Lagunar Iguape-Cananéia (SP) foi realizada em abril/1998 (3 dias), utilizando-se a estrutura e dependências da Base Sul de Pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho do Instituto Oceanográfico da USP.

A coleta de sedimentos superficiais da região de Santos (SP) foi realizada em duas etapas e a de testemunhos de sedimentos em uma etapa. A primeira ocorreu no mês de Janeiro/1999 (um dia), onde foram coletadas as amostras de sedimentos superficiais no estuário e na baía de Santos utilizando

FIGURA 2.1: Localização das áreas de estudos no litoral brasileiro (A) e pontos de coleta na região do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia São Paulo, Brasil, 1998 – 2000 (B).

FIGURA 2.2 : Pontos de coleta na região da Baía e Estuário de Santos e São Vicente, São Paulo, Brasil (1998 – 2001).

TABELA 2.1: Coordenadas geográficas e profundidade, data e horário dos pontos de coleta no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/98)

PONTO	LOCAL	LATITUDE (S)	LONGITUDE (W)	PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA COLETADA	DATA	HORA (h)
01	Base de Cananéia	25°01' 22.3"	47° 55' 16.9"	3	-	22/04/98	8:02
02	Aratui Mirim			<1	SS	22/04/98	
03	Ilha do Cardoso	25° 04' 12.5"	47° 55' 36.5"	1	SS	22/04/98	8:30
04	Foz R. do Sítio Grande	25° 04' 46.2"	47° 57' 06.3"	4	SS	22/04/98	8:53
05	Ilha da Casca	-	-	região entre-maré	SS	22/04/98	9:43
06	Rio Taguari*	25° 04' 36.8"	47° 58' 23.1"	-		22/04/98	9:52
07	Rio Itapitangui	25° 00' 49.6"	48° 00' 05.3"	0	SS	22/04/98	10:17
08	Foz do Rio Pinheiros	24° 59' 57.7"	47° 57' 25.4"	2	SS	22/04/98	10:40
09	Folha Larga	24° 56' 43.7"	47° 54' 52.6"	2 - 3	SS	22/04/98	11:25
10	Foz do Rio Iritiala	24° 54' 52.4"	47° 52' 31.4"	0,3	SS / B (<i>S. alterniflora</i>)	22/04/98	11:40
11	Vamiranga	25° 54' 25.0"	47° 48' 36.8"	1 - 2	SS	22/04/98	
12	Ponta do Frade	24°05' 25.2"	47° 48' 37.8"	1	SS	22/04/98	12:30
13	Rio Jardim	25° 56' 15.4"	47° 51' 45.7"	1	SS	22/04/98	
14	Rio Baguaçu	24° 58' 53.5"	47° 53' 44.9"	1	SS	22/04/98	13:10
15	Rio da Nobrega	25° 00' 53.7"	47° 55' 04.7"	1 - 2	SS	22/04/98	13:23
16	Ponta do Arrozal	25° 01' 58.3"	47° 55' 22.9"	4	SS	22/04/98	14:50
17	Rio Batatal	25° 03' 22.3"	47° 57' 08.9"	3	SS	22/04/98	15:00
18	Pontal da trincheira	25° 02' 36.2"	47° 54' 48.9"	4	SS	22/04/98	15:30
19	Rio Olaria	25° 01' 06.4"	47° 55' 34.3"	-	SS	22/04/98	15:45
20	Morro do Piririnha	25° 04' 15.2"	47° 55' 38.4"	-	SS	22/04/98	16:00
21	Marigot Ma. Rodrigues			-	B (<i>S. alterniflora</i> , <i>Usnea</i>)	05/02/01	-

SS - sedimento superficial

B - biota

um barco inflável. A segunda etapa da coleta, também para coleta de sedimentos superficiais, foi realizada no mês de abril/1999 (um dia) na região entre a Ilha da Moela e o Canal do Porto (pontos 16 a 21) através da embarcação de pesquisa Veliger II pertencente ao Instituto Oceanográfico da USP. A terceira etapa, para coleta dos testemunhos de sedimentos, foi realizada no período entre 18 e 21 de janeiro de 2001 em três pontos do Estuário de Santos. Nesta etapa foram utilizados barco de alumínio com motor de popa e o Navio Oceanográfico Prof. Besnard. Após a coleta, as amostras foram processadas nas dependências do Navio.

Os sedimentos foram coletados com a draga de Petersen modificada lançada uma única vez. A draga foi então aberta sobre um bandeja de alumínio

TABELA 2.2: Coordenadas geográficas e profundidade, data e horário dos pontos de coleta na Baía e Estuário de Santos e São Vicente (abril/98).

PONTO	LOCAL	LATITUDE (S)	LONGITUDE (W)	PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRA COLETADA	DATA	HORÁ (h)
01	Baía	24° 00' 40,0"	46° 19' 43,6"	12	-	14/01/99	
02	emissário submarino	24° 00' 07,0"	46° 21' 04,9"	12	SS	14/01/99	
03	Baía	24° 00' 11,5"	46° 23' 07,3"	9	SS	14/01/99	
04	Baía	23° 58' 80,5"	26° 22' 03,7 "	10	SS	14/01/99	
05	Baía	23° 59' 19,1"	46° 19' 01,4"	5	SS	14/01/99	10:00
06	Canal do Porto	23° 57' 79,5"	46° 18' 23,1"	16	SS	14/01/99	16:00
07	Canal do Porto	23° 56' 06,9"	46° 19' 48,4"	9	SS	14/01/99	
08	Largo e Santa Rita	23° 54' 42,3"	46° 21' 08,4"	5	SS	14/01/99	
09	Largo do Canéu	23° 54' 34,3"	46° 22' 23,1"	5	SS	14/01/99	
10	Canal de Piaçaguera (R. Cubataõ)	23° 53' 47,4"	46° 22' 36,9"	2	SS	14/01/99	
11	Canal de Piaçaguera (R. Piaçaguera)	23° 53' 15,2"	46° 22' 22,6"	2	SS	14/01/99	
12	Canal da Cosipa	23° 52' 91,2"	46° 22' 45,8"	1	SS	14/01/99	13:15
13	Largo da Pompeba	23° 56' 03,2"	46° 24' 05,4"	4	SS	14/01/99	
14	Canal dos Barreiros	23° 57' 55,2"	46° 24' 95,4"	5	SS	14/01/99	12:10
15	Mar Pequeno	23° 58' 58,2"	46° 24' 06,3"	1	SS	14/01/99	
16	Baía	24° 02' 54,8"	46° 16' 37,0"	18	SS	24/04/99	10:15
17	Baía	24° 02' 58,1"	46° 18' 10,3"	17	SS	24/04/99	12:40
18	Baía	24° 02' 07,1"	46° 17' 53,3"	15	SS	24/04/99	13:20
19	Baía	24° 01' 22,1"	46° 18' 51,1"	8	SS	24/04/99	13:40
20	Baía	24° 01' 49,8"	46° 19' 58,2"	14	SS	24/04/99	15:15
21	Baía	23°59' 42,4"	46° 19' 23,5"	7	SS	24/04/99	15:40
T-1	Ilha Barnabé	23°55'	46° 19'	Margem	TS / B (Ulva)	18/01/01	11:55
T-2	México 70	23°59'	46° 25'	Margem	TS	19/01/01	16:30
T-3	Casqueiro	23°55'	46° 25'	Margem	TS	20/01/01	11:40
B-1	Praia do Monumento			costão rochoso	B (Ulva, G. doryphora)		
B-2	Praia do Milionário				B (Ulva, G. doryphora)		

SS - sedimento superficial
 TS - testemunho de sedimento
 B - biota

e a camada superficial central (5 cm) coletada. As amostras foram acondicionadas em bandejas descartáveis de alumínio, previamente descontaminadas (400°C por 4 h), e congeladas até serem processadas em laboratório (FIGURA 2.3).

Os testemunhos de sedimentos foram obtidos através de testemunhador de gravidade (60 cm x 7 cm), cravando-se o tubo de alumínio até no máximo 60 cm de profundidade a partir da superfície do sedimento. Desta forma uma

secção vertical do sedimento foi obtida para cada ponto de coleta. Logo em seguida o sedimento foi extrusado e cortado em fatias com espessura de 6 cm, obtendo-se um total de até 10 amostras por ponto de coleta. Cada amostra com 6 cm de espessura foi condicionada em bandejas descartáveis de alumínio e congeladas em *freezer* até serem processadas em laboratório (FIGURA 2.3).

2.1.3 COLETA DE ORGANISMOS

As *macrophytas* foram coletadas em Santos, Cananéia e Caraguatatuba⁵. As coletas em Cananéia foram realizadas em duas etapas, sendo a primeira em abril/1998, junto com a coleta de sedimentos. Na segunda etapa, em abril/2000, foram coletadas somente amostras da biota. A coleta de macroalgas em Santos foi realizada em duas etapas. A primeira em setembro/2000 e a segunda em janeiro/2001, juntamente com coleta de testemunhos de sedimentos.

A coleta e identificação das espécies foram realizadas com a orientação do Prof. Dr. Eurico C. de Oliveira Filho (Instituto de Biociências da USP/SP). A data e horário das coletas (maré de sizígia⁶) foram escolhidos em função da tábua de maré para a região e previsão meteorológica. Foram coletadas uma espécie de macroalga verde (*Ulva fasciata*), uma espécie vermelha (*Grateloupia doryphora*) em Santos; duas pardas (*Sargassum cymosum* e *Galaxaura sp.*) e uma vermelha (*Pterocladella capillacea*) em Caraguatatuba. Ainda em Cananéia foram coletadas amostras de plantas aquáticas (*Spartina alterniflora* e *Usnea sp.*). Após a coleta, as amostras de algas foram lavadas com água destilada e deionizada, os indivíduos da mesma espécie foram acondicionados em bandejas de alumínio e congelados em freezer (-15 °C).

⁵ Amostras de Caraguatatuba foram analisadas apenas para testar a metodologia analítica.

⁶ Maré que ocorre quando a Lua o Sol e a Terra estão em conjuntura (MAGLIOCA, 1987).

FIGURA 2.3: Amostragem.

2.2 MATERIAL E REAGENTES

2.2.1 SELEÇÃO DOS ANALITOS

A seleção dos congêneres foi baseada no número de Cl, congêneres representativos nas misturas comerciais, impacto e ocorrência no ambiente marinho, incluindo a lista de PCBs da ICES (DUINKER *et al.* 1988; WHO, 1993). Os pesticidas organoclorados foram selecionados com base no histórico de uso das fórmulas comerciais, dados anteriores para a região em estudo, e

ainda disponibilidade e aquisição dos padrões. Os compostos analisados estão listados na TABELA 2.3.

2.2.2 SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções padrão e misturas padrão de pesticidas organoclorados, PCBs, padrão *Aroclor*, padrão *surrogates* e padrões internos foram preparadas a partir de padrões certificados do Laboratório Dr. Ehrenstorfer GmbH (Alemanha), IAEA-Marine Environment Laboratory (Mônaco) e ULTRA Scientific (EUA). As soluções finais foram estocadas em ampolas de vidro lacradas, as quais eram abertas apenas no momento de uso e posteriormente, novamente lacradas. Os solventes utilizados foram de pureza para análise de resíduos orgânicos da J.T. Backer (ultra resi-analyzed).

2.2.2.1 ORGANISMOS

As amostras de *macrophytas* foram congeladas e liofilizadas juntamente com Na₂SO₄ (cerca de 100 g) utilizado como branco. Todos os indivíduos de uma mesma espécie, pertencente ao mesmo ponto de coleta, foram colocados em um recipiente de vidro com tampa metálica, formando a amostra composta (FIGURA 2.4).

2.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica dos sedimentos foi realizada pelo Laboratório de Oceanografia Geológica do Instituto Oceanográfico da USP, através das técnicas de peneiramento e pipetagem. O método da pipetagem é baseado nas mudanças de concentração de partículas em suspensão originalmente uniforme. Várias alíquotas foram retiradas com uma pipeta, em intervalos de tempo definidos, em profundidade que corresponde a do material que acabara de sedimentar. As quantidades de materiais em cada uma das classes granulométricas foram determinadas a partir das mudanças na concentração do material em suspensão, através de pesagem do resíduo seco obtido na pipetagem (SUGUIO, 1973).

TABELA 2.3: Relação dos analitos analisados e suas estruturas

pesticidas organoclorados **pesticidas organoclorados - Grupo dos HCHs** **pesticidas organoclorados - Grupo dos DDTs**

Continuação da TABELA 2.3: Relação dos analitos analisados e suas estruturas

Bifenilos policlorados (PCBs)

diclorobifenilo

PCB-8
2,4'-diclorobifenilo

triclorobifenilos

PCB-18
2,2',5-triclorobifenilo

PCB-26
2,3',5-triclorobifenilo

PCB-29
2,4,5-triclorobifenilo

tetraclorobifenilos

PCB-44
2,2',3,5'-tetraclorobifenilo

PCB-49
2,2',4,5'-tetraclorobifenilo

PCB-52
2,2',5,5'-tetraclorobifenilo

PCB-66
2,3,4,4'-tetraclorobifenilo

pentaclorobifenilos

PCB-87
2,2',3,4,5'-pentaclorobifenilo

PCB-101
2,2',4,5,5'-pentaclorobifenilo

PCB-105
2,3,3',4,4'-pentaclorobifenilo

PCB-110
2,3,3',4',6-pentaclorobifenilo

PCB-118
2,3',4,4',5-pentaclorobifenilo

Continuação da TABELA 2.3: Relação dos analitos analisados e suas estruturas

hexaclorobifenilos

PCB-128
2,2',3,3',4,4'-hexaclorobifenilo

PCB-138
2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenilo

PCB-149
2,2',3,4',5',6-hexaclorobifenilo

PCB-151
2,2',3,5,5',6'-hexaclorobifenilo

PCB-153
2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo

heptaclorobifenilos

PCB-180
2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenilo

PCB-183
2,2',3,4,4',5,6-heptaclorobifenilo

PCB-187
2,2',3,4',5,5',6-heptaclorobifenilo

octaclorobifenilos

PCB-194
2,2',3,3',4,4',5,5'-octaclorobifenilo

PCB-195
2,2',3,3',4,4',5,6-octaclorobifenilo

nonaclorobifenilo

PCB-206
2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaclorobifenilo

FIGURA 2.4: Homogenização da amostra de alga (*Ulva fasciata*) liofilizada

2.2.4 DATAÇÃO DO SEDIMENTO

A taxa de sedimentação do testemunho Rio Cascalho (P-1) foi realizada pelo Laboratório de Oceanografia Geológica do Instituto Oceanográfico da USP através da análise instrumental de espectrofotometria gama para ^{210}Pb , em espectrofotômetro de raios gama, constituído de um detector de Ge-hiperpuro, com resolução de 1,9 KeV no pico de 1333, 40KeV do Co-60, marca EG 2 Ortec, modelo GM X 2001 90 P acoplado a um sistema de detecção, microcomputador eletrônica associado (Saito *et al*, 2001).

2.2.5 OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

A otimização da metodologia analítica para extração, purificação e análise cromatográfica das amostras de sedimentos e organismos foi baseada em publicações do National Oceanographic and Atmospheric Administration e GERG (SERICANO, 1998, QIAN, 1998, MACLEOD *et al* 1986, WADE *et al*, 1992) Os experimentos foram divididos em 2 etapas: 1) Solvente para extração; 2) Purificação dos extratos de sedimentos e de organismos.

2.2.5.1 SELEÇÃO DO SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO

Foi avaliada a extração com n-hexano e com uma mistura de n-hexano/diclorometano na proporção de 1:1 (v/v). Para cada solvente testado foi extraída uma amostra de branco (25 g de Na_2SO_4 anidro) contendo a mistura

padrão *surrogate* (ϵ -HCH e PCB-29) e em duplicata a amostra de branco fortificada com uma solução padrão mistura de pesticidas OCs e PCBs e a mistura padrão *surrogates* (ϵ -HCH e PCB-29). Cada amostra foi extraída com 80 mL dos solventes testados por 8 h em aparelhagem soxhlet (TABELA 2.4). Após este tempo os extratos foram concentrados em rotavapor e fluxo de N_2 , e em seguida transferidos para ampolas de vidro de 1mL. Antes da análise cromatográfica foram adicionados a cada amostra 100 μ L da solução padrão interno de TCMX (PI) e o volume final completado para 1,0 mL com n-hexano, obtendo-se uma concentração final de 100 pg. μ L⁻¹ de TCMX. Um volume de 2 μ L desta solução final foi injetado na forma de sanduíche (1 μ L de solvente + 0,5 μ L de ar + 2 μ L da amostra + 0,5 μ L de ar).

TABELA 2.4: Esquema para a adição dos padrões nas amostras para escolha do solvente extrator.

AMOSTRA	SOLVENTE DE EXTRAÇÃO	Mistura PCB/OC (20 pg. μ L ⁻¹) ALÍQUOTA (mL)	ϵ -HCH e PCB-29 (20 pg. μ L ⁻¹) ALÍQUOTA (mL)
branco 1	n-hexano/DCM (1:1)	-	1,00
extrato 1	n-hexano/DCM (1:1)	1,00	1,00
duplicata do extrato 1	n-hexano/DCM (1:1)	1,00	1,00
branco 2	n-hexano	-	1,00
extrato 2	n-hexano	1,00	1,00
duplicata do extrato 2	n-hexano	1,00	1,00

2.2.5.2 PADRONIZAÇÃO DA COLUNA PARA PURIFICAÇÃO DOS EXTRATOS DE SEDIMENTOS.

A quantidade de adsorvente e solventes de eluição foram baseados em trabalhos anteriores (ACEVES *et al*, 1988; COSTA, 1997; DUURSMA *et al*, 1986; HENNIGEN, 1992; SERICANO, 1990 e TANIGUCHI, 1995).

Como eluente foram selecionadas três misturas dos solventes n-hexano/diclorometano nas proporções de volume/volume de 9:1, 8:2, 7:3 respectivamente. Para cada mistura testada foi eluída uma coluna de branco (1 mL de n-hexano) contendo a solução padrão *surrogate* (ϵ -HCH e PCB-29) e uma coluna fortificada (1 mL de n-hexano) com solução padrão mistura de pesticidas OCs e PCBs e a mistura padrão *surrogates* (ϵ -HCH e PCB-29).

A alumina neutra 70 a 230 mesh (3,2 g) ativada (400°C/4 h) e desativada a 5% (H₂O destilada e deionizada, três vezes extraída com n-hexano) foi introduzida em coluna de vidro (45 cm × 0,5 cm e torneira de teflon) contendo lã de vidro na base e cheia com n-hexano. No topo da coluna foi colocado sulfato de sódio anidro p.a. ativado a 400°C por 4 h (1 cm do comprimento da coluna) e Cu° granulado ativado (item 2.2.7.3) com HCl concentrado (1 cm do comprimento da coluna). O Na₂SO₄ além de reter umidade serve de âncora para o leito de alumina, prevenindo rachaduras na camada de alumina durante a eluição do solvente. O Cu° é utilizado para reduzir a sulfeto o enxofre que não tenha sido eventualmente removido na etapa de extração da amostra. As alíquotas dos padrões foram adicionadas às colunas quando o menisco do solvente atingiu a superfície do cobre. Desta maneira evita-se o efeito de dispersão da amostra, antes de atingir a superfície do adsorvente.

Quando o nível do solvente da coluna atingiu outra vez a superfície do cobre, foi adicionada pequena porção do solvente de eluição até garantir que o padrão adicionado tenha atingido a superfície da alumina. O restante do solvente foi então adicionado perfazendo um total de 45 mL. O solvente eluído através da coluna foi recolhido em pequenas porções. A TABELA 2.5 e FIGURA 2.5 exibem o esquema para adição dos padrões e eluição nas colunas.

As frações recolhidas das colunas foram concentradas em rotavapor e fluxo de N₂, e em seguida transferidos para ampolas de vidro de 1mL. Antes da análise cromatográfica foi adicionado a cada amostra 100µL da solução padrão interno (PI) de TCMX (1 ng.µL⁻¹) e o volume final completado para 1,0 mL com n-hexano, obtendo uma concentração final de 100 pg.µL⁻¹ de PI. Um volume de 2 µL foi injetado na forma de sanduíche. As amostras foram analisadas através da técnica da padronização interna utilizando o TCMX para cálculo das concentrações.

TABELA 2.5: Esquema para adição dos padrões e eluição dos solventes no teste para recuperação dos compostos leito de alumina/cobre/sulfato de sódio.

COLUNA	SOLVENTE DE ELUIÇÃO	ALÍQUOTA (mL)		VOLUMES DAS FRAÇÕES ELUIDAS (mL)					
		Mistura PCBs/OC (20 pg/ μ L)	ϵ -HCH e PCB-29 (20 pg/ μ L)	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6
03-branco	n-hexano/DCM (9:1)	-	1	10	10	10	5	5	5
04-fortificada		1	1	10	10	10	5	5	5
05-branco	n-hexano/DCM (8:2)	-	1	10	10	10	5	5	5
06-fortificada		1	1	10	10	10	5	5	5
07-branco	n-hexano/DCM (7:3)	-	1	10	10	10	5	5	5
08-fortificada		1	1	10	10	10	5	5	5

FIGURA 2.5: Diagrama esquemático para empacotamento da coluna de alumina para extratos de sedimento.

2.2.5.3 PADRONIZAÇÃO DA COLUNA PARA PURIFICAÇÃO DOS EXTRATOS DE ORGANISMOS

Foram testados a alumina (neutra 70 a 230 mesh) e *sephadex* LH-20 lipofílica (25-100 μ da Sigma Chemical CO) para a purificação das amostras de organismos (*macrophytas*) em um única fração eluída (F1) sem a utilização de sílica gel. O teste foi dividido em 5 partes, esquematizado na TABELA 2.6:

Teste 1: Teste do solvente de eluição para a coluna de sephadex

Teste 2: Pureza do solvente selecionado para análise GC-ECD

Teste 3: Padronização da coluna quanto eluição dos analitos

Teste 4: Padronização das colunas para remoção da fração lipídica extraída.

Teste 5: Aplicação da coluna com volumes otimizados

TABELA 2.6: Esquema dos testes para otimização da metodologia para tratamento dos extratos de organismos.

TESTE 1 solvente de eluição para coluna com sephadex		
TESTE 2 pureza do solvente (GC/ECD)		
TESTE 3	ALUMINA	branco 6 frações consecutivas de 10 mL
	SEPHADEX LH-20	branco fortificado* 6 frações consecutivas de 10 mL
TESTE 4	ALUMINA	branco 6 frações consecutivas de 10 mL
	SEPHADEX LH-20	branco fortificado* 6 frações consecutivas de 10 mL
TESTE 5	ALUMINA	matriz bivalve 6 frações consecutivas de 10 mL
	SEPHADEX LH-20	matriz bivalve 6 frações consecutivas de 10 mL
TESTE 6	ALUMINA	branco uma fração (volume otimizado testes 3 e 4)
	SEPHADEX LH-20	matriz uma fração (volume otimizado testes 3 e 4)
TESTE 7	ALUMINA	matriz fortificada* uma fração (volume otimizado testes 3 e 4)
	SEPHADEX LH-20	branco uma fração (volume otimizado testes 3 e 4)
TESTE 8	ALUMINA	matriz uma fração (volume otimizado testes 3 e 4)
	SEPHADEX LH-20	matriz fortificada* uma fração (volume otimizado testes 3 e 4)

*brancos e amostras fortificadas com a solução padrão mistura padrão de pesticidas organoclorados e PCBs.

TESTE 1: SOLVENTE DE ELUIÇÃO PARA COLUNA DE SEPHADEX

De acordo com MACLEOD (1986) e SERICANO (1993) a *sephadex* LH-20 é eluída com uma mistura azeotrópica composta por ciclohexano:metanol:diclorometano (6:4:3). Um dos objetivos deste teste foi otimizar a metodologia original adequando-a às condições existentes no nosso laboratório, como a substituição dos solventes por outros com igual grau de pureza e que apresentassem propriedades similares aos solventes originais.

Além da disponibilidade, fatores como polaridade do solvente, propriedades químicas e principalmente toxicidade foram importantes na escolha dos solventes substitutos. Como resultado propõem-se a substituição do ciclohexano por n-hexano e metanol por etanol ou acetona mantendo-se as proporções descritas no trabalho original. Os solventes testados são de menor custo em relação aos recomendados, pois são disponíveis com grau de pureza⁷ no laboratório onde o trabalho foi desenvolvido. O etanol e acetona apresentam a vantagem de serem menos tóxicos que o metanol. *Sephadex* é um produto de alto custo, quando comparado à sílica e alumina, mas que apresenta a vantagem de ser utilizada no tratamento de várias amostras. De

⁷O etanol é obtido com grau de pureza aceitável para análise dos OCs através da destilação do etanol absoluto.

acordo com MACLEOD (1986) e SERICANO (1993), uma única coluna pode ser utilizada até 50 vezes no tratamento de várias amostras seguidas.

Duas porções de 0,5 g de *sephadex* foram submersas em duas misturas de solvente: SOLUÇÃO 1) n-hexano:acetona:DCM (6:4:3) e SOLUÇÃO 2) n-hexano:etanol:DCM (6:4:3), durante uma noite. Após esse período o *sephadex* apresentou um pequeno aumento de volume na SOLUÇÃO 1 e praticamente dobrou de volume na SOLUÇÃO 2, com a formação de um gel ideal para promover a análise separação em coluna. A solução n-hexano:etanol:DCM (6:4:3), usada na solução 2 foi selecionada para proceder o TESTE 2.

TESTE 2: PUREZA DA MISTURA DE SOLVENTE SELECIONADO

Para testar o grau de pureza do etanol foi aplicado o procedimento descrito na FIGURA 2.6. O etanol foi extraído em funil de separação e o extrato final (frasco B) foi recolhido, concentrado em rotavapor e fluxo de N₂, e a solução final em n-hexano foi analisada por GC-ECD.

FIGURA 2.6: Fluxograma do procedimento para testar a pureza do etanol para análise por GC-ECD.

TESTE 3: PADRONIZAÇÃO DA COLUNA QUANTO À ELUIÇÃO DOS ANALITOS

O objetivo foi otimizar o processo de purificação determinando-se a quantidade ideal de adsorvente e volume ideal para eluição dos analitos para análise dos resíduos de organoclorados em um única fração eluída.

COLUNA DE ALUMINA

Foi empregada a mesma mistura de solventes, n-hexano:DCM (7:3), selecionada no item 2.2.5.2. Vinte gramas de alumina ativada e parcialmente desativada com 5% de água (3 vezes extraída com n-hexano) foram introduzidos em uma coluna de vidro com placa de vidro sinterizado (30 cm comprimento $\times$ 1,0 cm diâmetro interno), previamente cheia com n-hexano. No topo da coluna foi colocado 1 cm de sulfato de sódio anidro.

COLUNA DE SEPHADEX

Foram testadas duas colunas de vidro com placa de vidro sinterizado: **coluna (1)** com 20 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno e a **coluna (2)** com 20 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro interno. Em MACLEOD (1986), a quantidade de *sephadex* LH-20 utilizada corresponde à altura de 26,5 cm em uma coluna com 30 cm de comprimento. Mantendo-se a mesma proporção, 88% da altura da coluna, a quantidade de *sephadex* LH-20 calculada para as colunas de 20 cm foi 17,5 cm de altura.

MONTAGEM DA COLUNA DE SEPHADEX

A montagem da coluna foi baseada nos procedimentos recomendados por MACLEOD (1986). Uma porção de *sephadex* LH-20 foi deixada imersa na mistura de solvente (n-hexano:etanol:DCM) por uma noite. Após esse tempo, a *sephadex* LH-20 foi acondicionada nas colunas de vidro equipadas com torneiras de teflon, previamente cheias com a mistura de solventes (n-hexano:etanol:DCM), até atingir 1/4 da capacidade do reservatório de solvente

das colunas. Após decantar (10 min), recolheu-se cerca de 50 mL do solvente de cada coluna. As colunas foram deixadas em repouso por uma noite, completamente cheia com a mistura de solvente. No outro dia, recolheu-se 10 ml da mistura de solvente, ajustou-se o empacotamento do *sephadex* LH-20 para 88% da altura máxima de cada coluna (o excesso foi retirado com pipeta *Pasteur*) e acrescentou-se uma camada de 1 cm de Na₂SO₄. Antes de utilizar as colunas, o solvente contido no reservatório foi trocado. Conforme citado anteriormente uma das vantagens da coluna de *sephadex* LH-20 é a sua reutilização. Após a eluição de uma amostra na coluna e antes da eluição da próxima amostra, deve-se eluir uma porção da mistura de solvente para limpeza da coluna e descartar. Um outro cuidado é a conservação do gel sempre imerso no solvente.

ELUIÇÃO DAS COLUNAS

Em cada coluna foi eluído um **branco**⁸ mais 100 µL dos padrões *surrogates* (1 ng. µL⁻¹) e um **branco fortificado**⁸ com 100 µL da solução padrão mistura (*Spike*) de PCBs e pesticidas (1 ng. µL⁻¹) mais os 100 µL dos padrões *surrogates* (1 ng. µL⁻¹), com 60 ml de mistura n-hexano:etanol:DCM (6:4:3) para a coluna de *sephadex* (1), 80 ml de mistura n-hexano:etanol:DCM (6:4:3) para a coluna de *sephadex* (2) e 60 mL de mistura de n-hexano:DCM (7:3) para a coluna de alumina. Foram recolhidas 6 frações consecutivas de 10 mL nas colunas de **alumina** e **sephadex 1** (coluna com 1 cm de diametro interno), e 8 frações consecutivas de 10 mL na coluna **sephadex 2** (coluna com 2 cm de diametro interno). As frações recolhidas foram concentradas em rotavapor e fluxo de N₂ e em seguida transferidos para ampolas de vidro de 1mL.

Antes da análise cromatográfica foi adicionado a cada amostra 100 ng de 2,4,5,6-tetracloro-*m*-xileno (TCMX) e o volume final (1mL) completado com n-hexano. Um volume de 2 µL foi injetado GC-ECD na forma de sanduíche. As amostras foram analisadas através da técnica da padronização interna utilizando o TCMX para cálculo das concentrações.

⁸ O **branco** eluído na coluna é constituído de 1mL de n-hexano e o **branco fortificado** eluído na coluna é constituído de 1 mL de n-hexano mais mistura dos analitos.

TESTE 4: PADRONIZAÇÃO DAS COLUNAS PARA REMOÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA (MOE).

O objetivo foi avaliar a capacidade de remoção dos lipídios extraídos através da eluição de uma amostra de mexilhão (*Perna perna*) em cada uma das colunas testadas: alumina, *sephadex* (1) e *sephadex* (2). Esta espécie de bivalve foi proveniente de um cultivo da cidade de Vitória/ES.

EXTRAÇÃO DA AMOSTRA

Uma massa de 10 g da amostra *Perna perna* liofilizada foi misturada com Na₂SO₄ e extraída em *soxhlet* com 80 mL da mistura n-hexano:DCM (1:1) durante 8 h, sem adição do padrão *surrogate*. O extrato foi concentrado a 10 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 1mL foi retirada para determinação da fração lipídica extraída (MOE) através da expressão de equação eq. 2.1.

$$MOE(\%) = \frac{[Mr(g) \times V_{ext}(mL)]}{[Ma(g) \times Va(mL)]} \times 100 \quad [\text{eq. 2.1}]$$

Sendo: *MOE* fração lipídica extraída (%)

Mr massa do resíduo após evaporação (g)

V_{ext}. Volume total do extrato (mL)

Ma massa da amostra extraída (g)

Va volume da alíquota para determinação da MOE (mL)

ELUIÇÃO DAS COLUNAS

Uma alíquota do extrato de *Perna perna* foi adicionado no topo de cada coluna. As colunas foram eluídas conforme descrito para TESTE 3, sem adição de soluções padrão. As frações recolhidas foram concentradas em rotavapor e fluxo de N₂ e o volume final completado para 1mL. Uma alíquota de 0,5 mL foi retirada para determinação da MOE, através da pesagem do resíduo após evaporação do solvente (eq. 2.1).

TESTE 5: APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

A metodologia otimizada para biota foi testada em espécies de macroalgas coletadas em Caraguatatuba, litoral de São Paulo. Os resultados obtidos foram utilizados como referência para validação da metodologia para análise destas matrizes.

2.2.6 OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás (HP 5890 série II) com detector de captura de elétrons (Ni^{63}) em coluna capilar (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano - 25 m x 0,32 mm x 0,52 μm filme). Aquisição dos dados e integração dos cromatogramas foi obtida através da interface com um microcomputador empregando-se o *software* HP *ChemStation for GC systems*.

Partindo de uma condição existente que foi melhorada através de testes com diferentes colunas capilares, condições de temperatura, fluxo de gás de arraste, avaliando a eficiência da separação através desta técnica e estabelecendo as condições ideais de análise. Para a otimização da análise cromatográfica foram utilizadas soluções de mistura padrão dos congêneres de PCB, mistura padrão dos pesticidas organoclorados, mistura padrão de PCB e pesticidas organoclorados, padrões internos e surrogates.

2.2.7 METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS ORGANOCLORADOS

2.2.7.1 PREPARAÇÃO DA ALUMINA, SULFATO DE SÓDIO E LÃ DE VIDRO

A alumina, Na_2SO_4 anidro e lã de vidro foram descontaminados em mufla à temperatura de 400°C por 4 h, colocados em recipiente de vidro com tampa e estocados em dessecador a vácuo.

2.2.7.2 ATIVAÇÃO E DESATIVAÇÃO PARCIAL DA ALUMINA

Após atingir a temperatura ambiente a alumina foi parcialmente desativada com 5% em peso com água destilada e purificada (milipore-mili-q),

previamente extraída 3 vezes com n-hexano. A seguir homogeneizada mecanicamente por 1h. Após este tratamento a alumina foi armazenada em frascos de vidro vedados e conservados em dessecador a vácuo. Conservada desta maneira, a alumina podia ser utilizada por 5 dias consecutivos, a partir da desativação, sem alteração de suas propriedades (SERICANO, 1998; ACEVES *et al.*, 1988).

2.2.7.3 ATIVAÇÃO DO COBRE METÁLICO

O cobre em fio e granulado foi ativado mantendo-o submerso em uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 10% por 5 min. Após esse tempo, o cobre foi lavado com bastante água, 3 vezes com acetona e 3 vezes com mistura de solvente para extração (n-hexano:diclorometano, 1:1). Para evitar o contato com o ar o cobre foi conservado submerso em n-hexano até o momento do uso.

2.2.7.4 EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

Aproximadamente 25 g de sedimento seco e 10 g de macroalgas liofilizadas foram pesadas com precisão de décimos de miligramas em um cartucho de vidro com fundo de vidro sinterizado. Sobre as amostras foi colocada uma camada de Na₂SO₄ anidro. As amostras foram extraídas por 8h em extrator *Soxhlet* usando 80mL de uma mistura de n-hexano:diclorometano (1:1 v/v). Antes de iniciar a extração, foram adicionados as amostras os padrões surrogates DBOFB (100 ng) e PCB-103 (100 ng).

Algumas microesferas de vidro foram adicionadas ao balão como núcleo de destilação. Uma espiral de fio de cobre foi adicionada a cada balão extrator das amostras de sedimento para eliminar a interferência do enxofre. O extrato obtido foi concentrado em sistema rotavapor e fluxo de N₂. O volume do extrato concentrado foi completado para 5 mL com n-hexano e uma alíquota de 1 mL foi retirada para determinação do teor da fração lipídica extraída (MOE). Os 4 mL restantes foram evaporados, com troca do solvente para n-hexano, até aproximadamente 1 mL.

2.2.7.5 PURIFICAÇÃO DOS EXTRATOS

A purificação dos extratos foi feita por cromatografia de adsorção em coluna de vidro (45 cm × 0,5 cm e torneira de teflon) contendo: 3,2 g de alumina, 1 cm de Na₂SO₄ e 1 cm de Cu° ativado para os sedimentos e 20 g de alumina e 1 cm de Na₂SO₄ para os organismos.

Os extratos concentrados (1 mL em n-hexano) foram transferidos para as colunas. As amostras de sedimento foram eluídas com 15 mL de n-hexano:diclorometano (7:3, v/v) e as amostras de organismo eluídas com 45 mL de n-hexano:diclorometano (7:3, v/v). O eluato foi recolhido em um balão de 125 mL e concentrado a 1mL em sistema de rotavapor e sob fluxo de nitrogênio, tomando-se os mesmos cuidados descritos nos procedimentos anteriores. As frações concentradas foram transferidas para ampolas de vidro. Em cada amostra foi adicionada a solução padrão interno (PI) e o volume completado para 1,0 mL com n-hexano, obtendo-se uma concentração final de 100 pg.μL⁻¹ de TCMX. O volume de 2 μL foi injetado na forma de sanduíche no GC/ECD. As FIGURAS 2.7 e 2.8 apresentam os fluxogramas da metodologia empregada.

FIGURA 2.7: Metodologia para análise de sedimento.

FIGURA 2.8: Metodologia para análise da biota

2.2.7.6 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS OTIMIZADAS

A FIGURA 2.9 apresenta o cromatograma obtido para a mistura padrão, de PCBs e pesticidas organoclorados nas condições otimizadas. As condições utilizadas para a análise das amostras foram:

Injetor Temperatura: 275 ° C

Detector Temperatura: 325° C

Coluna capilar:

Ultra 2 *crosslinked*

(5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano - 25 m x 0,32 mm x 0,52 µm filme)

Programação de temperatura da coluna:

temperatura inicial: 1 min a 100° C

1 rampa: 5° C·min⁻¹ temperatura final: 1 min a 140° C

2 rampa: 1,5° C·min⁻¹ temperatura final: 1 min a 250° C

3 rampa: 10° C·min⁻¹ temperatura final: 5 min a 300° C

Tempo total de análise: 94 min

Vazão dos gases (forno a 100°C):

Gás de arraste: H₂ Vazão: 1,5 mL·min⁻¹ e Pressão na coluna: 6 psi

Gás auxiliar (*make up*): N₂ Vazão: 30 mL·min⁻¹

Vazão total da purga: 50 mL·min⁻¹

Vazão do septo: 3-5 mL·min⁻¹

Modo de injeção: sem divisão de fluxo

abertura da purga após 1,25 min

2.2.7.7 QUANTIFICAÇÃO

Na quantificação foi empregada a técnica da padronização interna, comparando-se as razões das áreas e as razões das concentrações entre os padrões e as amostras. A concentração final em termos de massa (ng.g^{-1}) foi calculada de acordo com a massa de amostra extraída.

As concentrações dos equivalentes em Aroclor foram calculadas em relação a soma das concentrações dos PCBs predominantes (percentual na mistura) em cada mistura, obtida nos padrões de aroclor e nas amostras.

2.2.8 VALIDAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE

Os critérios adotados foram baseados em SERICANO (1998). O controle de qualidade foi feito periodicamente através de análise das amostras branco de laboratório (B), branco de laboratório fortificado (BF), matriz (M), matriz fortificada (MF) e amostra de material de referência certificado (SRM-1941a, SRM-2974, IAEA-357), avaliando-se a recuperação dos analitos e padrões surrogates; limites de detecção do método (LDM).

As amostras de branco de laboratório, branco de laboratório fortificado, matriz, matriz fortificada e SRM foram analisadas em duplicata. Para a extração da matriz foi utilizada uma amostra de uma região não poluída (amostra controle), com baixos níveis de concentração para os compostos analisados. A matriz fortificada foi uma extração da mesma matriz acima tendo sido adicionados 100 μL da solução *Spike* PCBs/pesticidas ($1\text{ng.}\mu\text{L}^{-1}$). Como branco de laboratório foi utilizado sulfato de sódio anidro e para branco de laboratório fortificado, sulfato de sódio com adição de 100 μL da solução *Spike* PCBs/pesticidas ($1\text{ng.}\mu\text{L}^{-1}$). Todas as amostras foram pesadas, extraídas e purificadas conforme foi descrito item 2.2.7.

2.2.8.1 CURVA ANALÍTICA

A curva analítica foi construída para cada analito. Foram injetados 2 μL das soluções padrões trabalho da mistura de pesticidas e PCBs na faixa de

concentração até 200 pg. μL^{-1} . Para construção da curva analítica foram utilizados os níveis de concentração dentro da faixa de linearidade do detector e faixa estimada para os níveis de concentração das amostras (5,00; 20,0; 60,0; 100 e 120 pg. μL^{-1}). Todos os padrões injetados continham o padrão *surrogate* (PS) na concentração final de 100 pg. μL^{-1} de DBOFB e 100 pg. μL^{-1} de PCB-103, e do padrão interno (PI) na concentração final de 100 pg. μL^{-1} de TCMX.

2.2.8.2 SOLUÇÃO CONTROLE

A performance do cromatógrafo também deve ser avaliada com periodicidade. A análise da solução controle é utilizada para testar as condições do cromatógrafo, principalmente o injetor. Antes de iniciar uma sequência de análises, era injetado uma solução controle contendo compostos mais susceptíveis a degradação no injetor (ex. DDT e aldrin) durante análise cromatográfica.

2.2.8.3 ANÁLISE DE DUPLICATAS

A análise de uma amostra em duplicata demonstra a homogeneidade da amostra e precisão analítica na presença de uma matriz representativa. A análise em duplicata deve apresentar um percentual relativo da diferença (PRD) menor que 30% (SERICANO, 1998).

2.2.8.4 BRANCO DO SOLVENTE

Um branco do solvente é usado para verificar as condições de operação do equipamento e contaminação após uma sequência de análise (SERICANO, 1998).

2.2.8.5 BRANCO DO MÉTODO

Um branco aceitável não deve apresentar mais do que 3 picos referentes aos analitos e seu nível de concentração não pode ser maior que 3

vezes o limite de detecção do método, ou seja picos estranhos cujo tempo de retenção coincida com o tempo de retenção de algum analito. A não ser que a concentração do analito na amostra seja maior que 10 vezes o limite de detecção do método. Desta maneira o valor do branco torna-se desprezível (SERICANO, 1998).

2.2.8.6 BRANCO DO LABORATÓRIO FORTIFICADO (BLF) E DUPLICATA (BFLD)

BLF e BFLD são usados para estimar a exatidão e precisão do método e controle de qualidade, quando se trabalha com matrizes complexas. Uma recuperação aceitável deve conter 80% dos analitos no limite entre 50 a 150% de recuperação. A análise em duplicata deve apresentar um percentual relativo da diferença (PRD) menor que 30%. O valor de PRD é determinado pela expressão da equação 2.2 (SERICANO, 1998; SERICANO, 1999).

$$PRD \% = \frac{[C_{mo} - C_{md}]}{[(C_{mo} + C_{md}) \div 2]} \times 100 \quad [\text{eq. 2.2}]$$

Sendo: C_{mo} a concentração medida do analito no branco

C_{md} a concentração medida do analito no branco duplicata

2.2.8.7 MATRIZ FORTIFICADA (MF) E DUPLICATA (MFD)

A MF é usada para estimar a exatidão analítica sob influência da matriz e a MFD é utilizada para estimar a exatidão e precisão analítica sob influência da matriz. Assim como no branco, uma recuperação aceitável deve conter 80% dos analitos no limite entre 50% e 150% de recuperação. A análise em duplicata deve apresentar um percentual relativo da diferença (PRD) menor que 30%. O valor de PRD é determinado pela expressão da equação 2.2 (SERICANO, 1998; SERICANO, 1999).

2.2.8.8 RECUPERAÇÃO DO PADRÃO *SURROGATE* (PS)

Para a quantificação dos analitos foi utilizado o método da padronização interna. O padrão interno e os padrões *surrogates* foram utilizados para controle da performance do método e quantificação dos analitos, respectivamente. Através da expressão eq. 2.3, a recuperação dos *surrogates* foi calculada e avaliada. O critério de recuperação estabelecido para os padrões *surrogates* neste trabalho foi de 80% a 120%. Os padrões *surrogates* foram utilizados no cálculo das concentrações dos analitos. Calculada desta forma, a concentração obtida foi corrigida em função da recuperação dos padrões *surrogates*. Preferencialmente foi utilizado o PCB-103 para o cálculo das concentrações. Alternativamente o DBOFB pode ser utilizado para quantificar.

$$R\%(PS) = \frac{[Cm(PS) \times Ca(TCMX)]}{[Cm(TCMX) \times Ca(PS)]} \times 100 \quad [\text{eq. 2.3}]$$

Sendo: *Cm* a concentração medida na amostra

Ca a concentração adicionada na amostra

PS padrão *surrogates* (DBOFB e PCB-103)

PI padrão interno (TCMX)

2.2.8.9 SOLUÇÃO PADRÃO INTERNO (PI)

A solução padrão interno (PI) é utilizada para compensar as flutuações durante a análise cromatográfica. A solução de TCMX deve ser adicionada a cada amostra antes de ser injetada. O TCMX é utilizado para o cálculo da recuperação do padrão *surrogate*. A TABELA 2.7 compara os critérios de controle de qualidade adotado por algumas agências ou laboratórios de controle ambiental e o adotado neste trabalho.

2.2.8.10 ANÁLISE CONFIRMATÓRIA

Normalmente a identificação dos picos em um cromatograma é feita através do tempo de retenção, ou tempo de retenção relativo. A retenção dos

compostos depende da temperatura, de forma que a comparação de tempo de retenção obtido em duas ou mais rampas de temperaturas é usada na identificação de picos. No entanto, o tempo de retenção não é específico e apesar da grande resolução obtida nas colunas capilares, dois ou mais compostos de interesse podem apresentar o mesmo tempo de retenção nas condições de análise.

O ideal é a confirmação dos compostos através da comparação do tempo de retenção obtido em duas colunas de polaridades diferentes, ou através da aplicação de testes químicos como saponificação, reações de decoloração, tratamento com solução alcalina em etanol ou oxidação com ácido sulfúrico. Neste trabalho foram aplicados os testes químicos com etanol alcalino e tratamento com ácido sulfúrico. Após a análise cromatográfica (GC-ECD), duas alíquotas foram retiradas de cada amostra, uma para o tratamento alcalino e outra para o tratamento ácido.

A confirmação do DDT e DDD presentes na amostra envolve a dehidrocloração com uma solução de KOH etanólico. O DDT é convertido em DDE e o DDD é convertido em DDMU. Em uma das alíquotas recolhida foi adicionado 1 mL de etanol e uma pastilha de KOH. A amostra foi então aquecida em banho-maria por 30 min. Após o resfriamento, foi adicionado a essa solução 10 mL de água (pré-extraída três vezes com n-hexano) e 1 mL de n-hexano à amostra. Após agitação vigorosa e separação das fases, a fase

TABELA 2.7: Comparação entre critérios para controle de qualidade do método.

UNIDADE DE CONCENTRAÇÃO EXPRESSA NA AMOSTRA	U.S.F & W ¹ ng.g ⁻¹	NOAA ² ng.g ⁻¹	ADOTADO ng.g ⁻¹
RECUPERAÇÃO DO SURROGATE (PS)	40 a 130%	50 a 150%	80 a 120%
BRANCO	3 x LDM	3 x LDM	3 x LDM
DUPLICATAS	PRD ≤30%	PRD ≤30%	PRD ≤30%
BLF/MF/MFD (Erro relativo) (PRD)	40% a 120% PRD ≤30,0%	50% a 120% PRD ≤30,0%	80% a 120% PRD ≤30,0%
CURVA ANALÍTICA	5,00 a 200 pg.µL ⁻¹	5,00 a 200 pg.µL ⁻¹	5,00 a 120 pg.µL ⁻¹

Fonte: Tabela adaptada do material apresentado durante curso ministrado pelo Prof. Dr. Sericano no IO da USP em 1998.

¹ United States Fish and Wildlife Service

² National Oceanic Atmospheric Administration, USA

orgânica foi recolhida e reextraída com água. Após agitação e repouso, a fase orgânica foi recolhida e filtrada em um leito de Na_2SO_4 anidro. O filtrado foi então concentrado e analisado por GC-ECD.

O tratamento com ácido sulfúrico envolve uma reação de oxidação. Na segunda alíquota do extrato da amostra foi adicionado 0,5 mL de H_2SO_4 concentrado. Depois de vigorosa agitação (2 min) e separação das fases, a fase orgânica foi recolhida e 2 mL de água (pré-extraída três vezes com n-hexano) foram adicionados. Após agitação e repouso da amostra, a fase orgânica foi recolhida e reextraída com água. Após agitação e repouso, a fase orgânica foi recolhida e filtrada em um leito de Na_2SO_4 anidro. O filtrado foi então concentrado e analisado por GC-ECD. A TABELA 2.8 mostra o comportamento dos organoclorados submetidos ao tratamento químico publicada pela UNEP (1986 e 1988).

2.2.8.11 LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção do equipamento (LD) é um número, expresso em unidade de concentração, que indica a menor concentração de um elemento e/ou espécie que pode ser considerado estatisticamente diferente do branco analítico. É expresso como sendo a concentração cujo sinal analítico (X) difere do sinal do branco (X_b) de K vezes o desvio padrão do branco (S_b). O cálculo do S_b pode ser feito com base na variação das medidas do branco analítico, da linha de base ou de um padrão de concentração muito baixa da(s) espécie(s) analisada(s). A escolha depende da técnica e/ou instrumentação analítica, sendo função do parâmetro que está sendo medido (MONTEIRO, 1995).

Neste trabalho, o limite de detecção do método (LDM) foi determinado para cada matriz analisada. Amostras complexas como sedimentos e a biota podem apresentar uma série de interferentes que influenciam na análise. A determinação do LDM com o uso de matrizes, possibilita avaliar a influência das matrizes durante a análise. Porém, uma grande dificuldade em determinar LDM desta forma é a obtenção de amostras reais das matrizes que sejam "limpas" ou seja que apresentam baixas concentrações dos analitos.

TABELA 2.8: Comportamento dos OCs submetidos ao tratamento químico para confirmação dos organoclorados.

COMPOSTOS	H ₂ SO ₄	KOH/ETANOL	PRODUTO FORMADO
DBOFB*	+	-	
HCB	+	+	
γ-HCH (lindano)	+	-	
α-HCH	+	-	
β-HCH	+	-	
aldrin	+	-	
dieldrin	-	+	
clordana	-	-	
heptacloro-epóxido	-	-	
o,p'-DDE	+	+	
p,p'-DDE	+	+	
o,p'-DDT	+	-	o,p'-DDE
p,p'-DDT	+	-	p,p'-DDE
o,p'-DDD	+	-	o,p'-DDMU
p,p'-DDD	+	-	p,p'-DDMU
PCBs	+	+	
dioxinas	+	+	
toxafeno	+	-	
ésteres ftalatos	-	-	

fonte: Tabela adaptada de UNEP (1986 e 1988)

* Dado obtido neste estudo

+ Estável ao tratamento

- Não estável ao tratamento

Para determinação do LDM foi utilizada uma amostra de cada matriz, que apresentava baixas concentrações dos compostos analisados. Cinco replicatas de uma amostra de sedimento seco e cinco replicatas de uma amostra de macroalga (*Ulva fasciata*) foram fortificadas com uma solução *spike* de pesticidas organoclorados e PCBs, obtendo-se um a concentração final entre 2 a 5 vezes o valor do limite de detecção do GC-ECD (injeção de padrões diluídos até obter a concentração mínima determinada por CG-ECD). Em seguida as amostras foram extraídas, purificadas e analisadas por GC-ECD conforme descrito no item 2.2.7. O limite de detecção do método foi determinado através das expressões de equações 2.4 (WADE & CANTILLO, 1994).

$$MDL = t(n-1) \times S \quad [\text{eq. 2.4}]$$

Sendo: n o número de replicatas

S o desvio padrão

t o valor de t-student com 95% de confiança

2.2.8.12 MATERIAL DE REFERÊNCIA

O uso de material de referência certificado, SRM (*Standard Reference Material*®) ou CRM (Certified Reference Material), é um dos mais importantes métodos para validação de uma metodologia. O material de referência, é uma amostra bem caracterizada com relação aos analitos de interesse. O certificado de análise que acompanha a amostra, consta dos valores certificados e de suas incertezas (SCHANTZ *et al* 1993).

Neste trabalho foram analisados os seguintes materiais de referência: SRM 1941a (*Organic in Marine Sediment*) e SRM 2974 (*Organic in Freeze-Dried Mussel Tissue - Mytilus edulis*), ambos adquiridos do *National Institute of Standards & Technology*. Também foi analisada a amostra da *International Atomic Energy Agency* : IAEA-357 (*Organochlorine Compounds and Petroleum Hydrocarbons in Sediment Sample*). A amostra IAEA-357 é uma amostra do exercício de intercomparação para determinação de compostos organoclorados e hidrocarbonetos do petróleo em sedimentos, classificada como material de referência com certificado provisório (VILLENEUVE, J. P. & MEE, L. D., 1992).

2.2.8.13 EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO

Os exercícios de intercomparação também são parte integrante do processo de validação de uma metodologia. Desde 1989 o Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP, onde o trabalho foi desenvolvido, tem participado anualmente dos exercícios de intercomparação em diversas matrizes promovidos pelo *Marine Environment Laboratory* de Mônaco pertencente ao *International Atomic Energy Agency*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

3.1.1 SELEÇÃO DO SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO

Os resultados para as concentrações e recuperações dos analitos obtidos na seleção do solvente de extração estão relacionados nas TABELAS 3.1 e 3.2. Dos 26 compostos adicionados, 2 apresentaram co-eluição com impurezas contidas nos solventes (PCB-28 e PCB-128) e não foram considerados na análise. A mistura n-hexano:DCM foi melhor como solvente de extração, pois a mistura apresenta maior polaridade e é mais seletiva em relação ao n-hexano puro, aumentando a eficiência da extração dos analitos.

3.1.2 PADRONIZAÇÃO QUANTO A ELUIÇÃO DOS ANALITOS

Durante o processo de extração, os interferentes presentes nas amostras também são co-extraídos. Os lipídios e o enxofre presentes respectivamente nas amostras de organismos e sedimentos, além do material biogênico podem causar interferência durante a análise cromatográfica (BARCELÓ *et al.*, 1991; ANDERSSON & HOLWILT, 1994). O principal objetivo nesta etapa do trabalho foi eliminar o excesso de interferentes presentes nas amostras, utilizando-se a técnica de cromatografia de adsorção em coluna. Determinou-se as quantidades ideais de adsorventes, solvente de eluição (polaridade) e volumes ideais de eluição do solvente para a análise dos resíduos de organoclorados, em uma única fração em leito de alumina.

A cromatografia por adsorção em coluna é largamente empregada para purificação dos resíduos de organoclorados, devido polaridade exibida pela maioria dos adsorventes empregados nesta técnica. Alumina, sílica gel e florissil são os mais utilizados para tratamento dos resíduos de organoclorados. Dentre os três, a alumina (óxido de alumínio) é a que apresenta maior capacidade de retenção dos lipídios. A eficiência de retenção dos lipídios é melhorada através

TABELA 3.1: Concentração e recuperação obtidos para os analitos utilizando n-hexano/DCM (1:1) como solvente de extração.

ANALITO	EXTRATO 1 (concentração real 0,80 ng.g ⁻¹)			DUPLICATA DO EXTRATO 1 (concentração real 0,80 ng.g ⁻¹)			CONCENTRAÇÃO MÉDIA ± IC ⁽¹⁾ (ng.g ⁻¹)	DESVIO PADRÃO (ng.g ⁻¹)	RECUPERAÇÃO MÉDIA ± IC ⁽¹⁾ (ng.g ⁻¹)	DESVIO PADRÃO (%)	ERRO MÉDIO (%)	PRD ⁽²⁾ (%)
	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹)	RECUPERAÇÃO (%)	ERRO (%)	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹)	RECUPERAÇÃO (%)	ERRO (%)						
HCB	0.73	91	-9	0.82	103	3	0.77 ± 0.14	0.07	97 ± 17	8	-3	12
Aldrin	0.73	92	-8	0.74	93	-7	0.74 ± 0.01	0.01	92 ± 2	1	-8	1
dieldrin	0.83	103	3	0.85	107	7	0.84 ± 0.04	0.02	105 ± 5	2	5	3
endrin	0.69	86	-14	0.72	90	-10	0.71 ± 0.04	0.02	88 ± 6	3	-12	4
α-HCH	0.72	90	-10	0.77	96	-4	0.74 ± 0.07	0.04	93 ± 9	5	-7	7
γ-HCH	0.81	101	1	0.90	113	13	0.86 ± 0.13	0.07	107 ± 17	8	7	11
p,p'-DDD	0.94	118	18	0.78	97	-3	0.86 ± 0.24	0.12	108 ± 31	15	8	19
p,p'-DDT	0.73	91	-9	0.76	95	-5	0.74 ± 0.04	0.02	93 ± 5	2	-7	4
p,p'-DDE	0.79	99	-1	0.72	90	-10	0.76 ± 0.10	0.05	94 ± 13	6	-6	9
PCB-8	0.82	103	3	0.93	116	16	0.87 ± 0.16	0.08	109 ± 20	9	9	12
PCB-18	0.75	93	-7	0.79	99	-1	0.77 ± 0.06	0.03	96 ± 8	4	-4	6
PCB-52	0.78	98	-2	0.74	92	-8	0.76 ± 0.06	0.03	95 ± 8	4	-5	6
PCB-44	0.74	93	-7	0.76	95	-5	0.75 ± 0.03	0.02	94 ± 4	2	-6	3
PCB-101	0.84	105	5	0.78	98	-2	0.81 ± 0.08	0.04	101 ± 10	5	1	7
PCB-110	0.82	102	2	0.73	91	-9	0.77 ± 0.13	0.06	97 ± 6	8	-3	11
PCB-118	0.37	46	-54	0.42	53	-47	0.40 ± 0.08	0.04	49 ± 10	5	-51	13
PCB-105	0.78	98	-2	0.76	95	-5	0.77 ± 0.04	0.02	96 ± 5	2	-4	3
PCB-128	0.75	94	-6	0.83	103	3	0.79 ± 0.10	0.05	99 ± 13	6	-1	9
PCB-138	0.68	85	-15	0.72	90	-10	0.70 ± 0.06	0.03	87 ± 8	4	-13	6
PCB-149	0.74	92	-8	0.81	101	1	0.77 ± 0.11	0.05	97 ± 14	7	-3	10
PCB-151	0.74	92	-8	0.81	101	1	0.77 ± 0.10	0.05	97 ± 13	6	-3	9
PCB-153	0.68	85	-15	0.73	91	-9	0.70 ± 0.07	0.04	88 ± 9	4	-12	7
PCB-180	0.83	103	3	0.81	101	1	0.82 ± 0.02	0.01	103 ± 3	1	2	2
PCB-187	0.69	87	-13	0.78	98	-2	0.74 ± 0.13	0.06	92 ± 16	8	-8	12
INTERVALO	0.37 - 0.94	46 - 118	-54 - 18	0.42 - 0.93	53 - 116	-47 - 16	0.40 - 0.87	0.01 - 0.12	49 - 109	5	-51 - 9	8
MÉDIA ± IC ⁽¹⁾	0.75 ± 0.04	94 ± 4	-6 ± 4	0.77 ± 0.03	96 ± 4	-4 ± 4	0.76 ± 0.03	0.04 ± 0.01	95 ± 4	1 ± 1	-5 ± 4	1 ± 2
DESVIO PADRÃO	0.10	13	13	0.09	12	11	0.09	0.03	11	3	11	4

⁽¹⁾ IC = intervalo de confiança da média calculado com 95% de confiança ($t_i = X \pm t \cdot s/\sqrt{n}$, sendo x a média, t o valor t-Student, s desvio padrão e n o número de amostras).⁽²⁾ PRD = Percentual relativo da diferença $[(x_1 - x_2)/(x_1/2 + x_2/2)] \times 100$.

TABELA 3.2: Concentração e recuperação obtidos para os analitos utilizando n-hexano como solvente de extração

ANALITO	EXTRATO 2 (concentração real 0,80 ng.g ⁻¹)			DUPLICATA DO EXTRATO 2 (concentração real 0,80 ng.g ⁻¹)			CONCENTRAÇÃO MÉDIA ± IC ⁽¹⁾ (ng.g ⁻¹)	DESVIO PADRÃO (ng.g ⁻¹)	RECUPERAÇÃO MÉDIA ± IC ⁽¹⁾ (ng.g ⁻¹)	DESVIO PADRÃO (%)	ERRO MÉDIO (%)	PRD (%)
	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹)	RECUPERAÇÃO (%)	ERRO (%)	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹)	RECUPERAÇÃO (%)	ERRO (%)						
HCB	0.76	94	-6	0.77	97	-3	0.76 ± 0.02	0.01	96 ± 3	1	-4	2
Aldrin	0.74	92	-8	0.83	104	4	0.78 ± 0.14	0.07	98 ± 18	9	-2	12
Dieldrin	0.90	112	12	1.03	128	28	0.96 ± 0.19	0.09	120 ± 24	12	20	14
Endrin	0.72	90	-10	0.72	90	-10	0.72 ± 0.001	0.0005	90 ± 0.1	0.07	-10	0.1
e-HCH	0.79	99	-1	0.85	106	6	0.82 ± 0.08	0.04	103 ± 10	5	3	7
g-HCH	0.81	101	1	0.88	110	10	0.84 ± 0.11	0.05	105 ± 13	6	5	9
p,p'-DDE	0.85	106	6	0.86	107	7	0.85 ± 0.01	0.01	107 ± 2	1	7	1
p,p'-DDD	1.01	126	26	0.99	124	24	1.00 ± 0.03	0.01	125 ± 4	2	25	2
p,p'-DDT	0.81	101	1	0.78	98	-2	0.79 ± 0.03	0.02	99 ± 4	2	-1	3
PCB-8	0.81	101	1	0.87	109	9	0.84 ± 0.09	0.05	105 ± 12	6	5	8
PCB-18	0.68	85	-15	0.68	85	-15	0.68 ± 0.01	0.00	85 ± 1	0.4	-15	1
PCB-52	0.82	103	3	0.86	108	8	0.84 ± 0.06	0.03	105 ± 8	4	5	5
PCB-44	0.85	106	6	0.89	112	12	0.87 ± 0.06	0.03	109 ± 8	4	9	5
PCB-101	0.89	112	12	0.94	118	18	0.92 ± 0.07	0.03	115 ± 8	4	15	5
PCB-110	0.92	115	15	0.91	114	14	0.91 ± 0.01	0.01	114 ± 1	1	14	1
PCB-118	0.46	57	-43	0.47	59	-41	0.46 ± 0.02	0.01	58 ± 3	1	-42	3
PCB-105	0.94	118	18	0.97	121	21	0.96 ± 0.04	0.02	119 ± 5	2	19	3
PCB-128	0.90	112	12	0.91	114	14	0.90 ± 0.02	0.01	113 ± 2	1	13	1
PCB-138	0.82	102	2	0.84	104	4	0.83 ± 0.03	0.01	103 ± 4	2	3	2
PCB-149	0.94	117	17	0.97	121	21	0.95 ± 0.04	0.02	119 ± 5	2	19	3
PCB-151	0.89	111	11	0.92	115	15	0.91 ± 0.04	0.02	113 ± 5	3	13	3
PCB-153	0.83	104	4	0.85	106	6	0.84 ± 0.03	0.01	105 ± 4	2	5	2
PCB-180	0.86	107	7	0.86	108	8	0.86 ± 0.01	0.00	108 ± 1	1	8	1
PCB-187	0.87	109	9	0.90	112	12	0.89 ± 0.03	0.02	111 ± 4	2	11	3
AMPLITUDE	0.46 - 1.01	57 - 126	-43 - 26	0.47 - 1.03	59 - 128	-41 - 28	0.46 - 1.00	0.00 - 0.09	58 - 125	0 - 12	-42 - 25	0 - 14
MÉDIA	0.83 ± 0.04	103 ± 5	3 ± 5	0.86 ± 0.04	107 ± 5	7 ± 5	0.84 ± 0.04	0.02 ± 0.01	105 ± 5	3 ± 1	5 ± 1	4 ± 1
DESVIO PADRÃO	0.11	14	14	0.11	14	14	0.11	0.02	14	3	14	4

⁽¹⁾ IC = intervalo de confiança da média calculado com 95% de confiança ($\mu = \bar{x} \pm t \cdot s / \sqrt{n}$, sendo $\bar{x}$ a média, t o valor t-Student, s desvio padrão e n o número de amostras.

⁽²⁾ PRD = Percentual relativo da diferença $[(x_1 - x_2) / (x_1/2 + x_2/2)] \times 100$.

dos processos de ativação e desativação parcial da superfície do adsorvente (CLAEYS, 1974).

Os lipídios são todas as substâncias produzidas por organismos que são praticamente insolúveis em água, mas facilmente extraída com solventes como clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e acetona (BERGAMANN, 1963). Os lipídios quando presentes na amostra podem causar danos a coluna capilar e ao detector de captura de elétrons, interferindo na análise por cromatografia a gás. A sílica e o florissil não são tão eficientes para a remoção dos lipídios, porém são capazes de separar os pesticidas organoclorados em grupos (CLAEYS, 1974).

3.1.2.1 SEDIMENTOS

Os resultados para recuperação dos analitos em cada fração eluída nas colunas testadas para purificação dos extratos de sedimentos estão relacionados na TABELA 3.3. As FIGURAS 3.1, 3.2 e 3.3 ilustram a recuperação obtida para cada analito na fração F1 de cada mistura de solvente. A FIGURA 3.4 mostra a distribuição da recuperação média dos analitos em cada fração e em cada uma das misturas de solvente. Os valores calculados para a média acumulada estão dispostos na TABELA 3.4 e FIGURA 3.5. Os intervalos de confiança das médias foram calculados com o teste t de Student com 95% de significância.

De acordo com os dados obtidos é possível verificar que a eluição com n-hexano:diclorometano (7:3) apresentou melhor resultado. Nas três proporções de solventes testados, 100% dos compostos adicionados foram detectados nos primeiros 10 mL, que correspondem a F1 (recuperação > 0). As médias da recuperação entre todos os valores obtidos para cada fração apresentaram valores desde 1% até 97%.

Em todas as misturas testadas não houve grandes variações nos valores de recuperação a partir da F2. A maior média foi obtida na F1 (111%) e as demais frações apresentaram valores <1% a 10,4%. Deve-se considerar a influência das impurezas arrastadas e concentradas durante a análise, nos baixos níveis de concentração das últimas frações. O volume ideal de eluição

nas condições testadas foi estimado em 15 mL com expressão empírica [eq. 3.1]:

$$V = F_i + 1/2F_{i+1} \quad [\text{eq. 3.1}]$$

Sendo: V volume de eluição (mL)

F_i volume de eluição acumulado até a fração ótima (mL)

F_{i+1} Volume eluído na fração seguinte (mL)

3.1.2.2 ORGANISMOS

A alumina é um dos adsorventes mais eficientes para remoção dos lipídios. Outro material muito empregado em análise de lipídios em material biológico é a *sephadex* lipofílica (*sephadex* LH-20). RAMOS E PROHASKA (1981) empregaram a *sephadex* lipofílica na purificação de extratos de tecido de organismos. O uso de *sephadex* para a purificação da segunda fração eluída também é relatado por MACLEOD (1985-1986). Sericano (1993) utilizou *sephadex* na purificação da segunda fração obtida em leite de sílica/alumina para tratamento dos extratos de amostras de ostras (*Crassostrea virginica*).

COLUNA DE ALUMINA

Na coluna de alumina a maioria dos analitos eluíram nas frações F2 (38 compostos detectados) e F3 (36 compostos detectados), que juntas somaram uma recuperação média de 90% (TABELA 3.5, FIGURAS 3.6 e 3.7). Apenas 5 compostos foram detectados na fração F1 em pequenas proporções (recuperação <8%). Nas frações seguintes F4, F5 e F6 foram detectados respectivamente 6, 6 e 5 compostos

A recuperação média acumulada até a F4 foi 92%. Os padrões *surrogates* eluíram na F2 e F3 (FIGURA 3.7). A grande maioria dos analitos eluíram na F2, com exceção dos isômeros do HCH, dieldrin e endrin que apresentaram uma maior recuperação na F3. O dieldrin foi o único composto a apresentar valor expressivo na F4 (85%), todos os outros analitos apresentaram recuperação <4% a partir desta fração. De acordo com a

TABELA 3.3: Recuperação obtida para os analitos nas frações eluídas nas colunas de alumina/cobre/ Na_2SO_4 com diferentes misturas de solventes para análise de sedimentos.

ANALITOS	RECUPERAÇÃO (%)														
	n-Hexano:DCM (10%)						n-Hexano:DCM (20%)						n-Hexano:DCM (30%)		
	*concentração adicionada: 100 ng μL^{-1}						*concentração adicionada: 100 ng μL^{-1}						*concentração adicionada: 100 ng μL^{-1}		
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F1	F2	F3
PCB-8	145.1	0.6	0.3	0.3	0.1	0.0	129.9	0.6	0.4	0.2	0.2	0.1	99.8	1.0	0.3
HCB	129.8	0.6	0.3	0.3	0.1	0.0	108.0	0.6	0.4	0.2	0.2	0.1	95.1	1.0	0.3
g-HCH	120.9	1.3	0.2	0.4	0.0	0.0	118.6	1.2	0.7	0.3	0.0	0.0	92.0	1.6	0.8
PCB-18	99.8	1.4	0.9	0.7	0.6	0.5	105.2	14.1	1.4	1.2	0.9	0.5	88.5	2.5	1.5
PCB-29	102.1	1.5	1.5	0.6	0.1	0.0	87.9	11.2	0.6	0.2	0.0	0.0	88.5	2.4	0.9
PCB-52	105.4	1.5	0.0	0.2	0.3	0.4	114.7	2.2	0.9	0.3	0.5	0.5	95.4	2.6	1.1
aldrin	100.2	1.3	0.2	0.7	0.5	0.3	92.5	24.2	5.1	1.0	2.0	0.3	88.0	10.7	2.6
PCB-44	113.4	2.0	0.8	0.6	0.5	0.4	110.3	0.3	11.1	0.8	0.5	0.4	97.4	4.4	1.8
PCB-101	121.0	1.3	0.0	0.3	0.2	0.1	105.0	4.0	0.9	0.3	0.4	0.3	108.3	2.8	1.4
dieldrin	108.2	2.9	0.0	1.3	0.5	0.6	116.5	1.5	0.4	1.0	0.2	0.2	113.3	1.9	1.9
p,p'-DDE	108.0	0.0	0.0	1.1	0.5	0.3	108.1	1.4	0.3	1.3	0.4	0.0	95.7	2.9	0.0
PCB-110	127.9	1.8	0.0	0.0	0.0	0.4	139.0	1.6	0.8	0.0	0.6	0.5	107.4	3.3	1.6
endrin	80.4	0.2	0.2	0.9	0.0	0.0	70.8	1.0	0.0	0.4	0.2	0.1	76.2	2.4	0.9
PCB-151	107.9	0.2	0.2	0.9	0.0	0.0	78.1	1.0	0.0	0.4	0.2	0.1	93.5	2.4	0.9
PCB-149	109.6	1.8	0.0	0.3	0.2	0.3	88.8	2.0	0.0	0.6	0.5	0.0	96.4	3.0	1.2
PCB-118	66.3	2.1	1.2	0.0	0.0	0.0	53.1	4.8	2.6	0.0	0.6	0.8	57.3	3.3	1.9
p,p'-DDD	117.3	0.8	0.8	0.5	0.0	0.0	140.8	3.0	2.4	0.6	0.0	0.0	104.8	2.2	1.1
PCB-153	102.0	1.8	0.4	0.4	0.2	0.3	101.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	88.3	3.4	1.3
PCB-105	133.1	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0	118.7	2.1	0.0	0.7	0.3	0.2	114.1	3.5	1.8
p,p'-DDT	83.3	1.7	0.3	6.2	1.3	0.2	87.3	4.6	4.1	7.4	5.1	1.7	82.1	4.4	1.5
PCB-138	119.2	1.7	0.3	6.2	1.3	0.2	68.4	4.6	4.1	7.4	5.1	1.7	108.0	4.4	1.5
PCB-187	118.6	1.9	2.6	0.5	0.2	0.4	106.3	16.0	1.5	1.2	0.5	0.5	105.7	3.3	1.6
PCB-128	126.0	1.9	5.8	0.3	0.2	0.2	112.7	3.5	1.5	2.0	0.4	0.2	120.4	3.4	1.6
PCB-180	125.1	0.1	0.0	0.1	0.2	0.2	104.5	0.0	0.0	0.3	0.9	0.3	111.3	3.8	1.7
AMPLITUDE	66.3-145.1	0.0-2.9	0.0-5.8	0.0-6.2	0.0-1.3	0.0-3.3	53.1-140.8	0.0-24.2	0.0-11.1	0.0-7.4	0.0-5.1	0.0-3.6	57.3-120.4	1.0-10.7	0.0-2.6
MÉDIA	111.3 $\pm$ 6.2	1.4 $\pm$ 0.3	0.7 $\pm$ 0.4	0.9 $\pm$ 0.6	0.3 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.3	102.8 $\pm$ 7.5	4.4 $\pm$ 2.1	1.6 $\pm$ 0.9	1.2 $\pm$ 0.7	0.8 $\pm$ 0.5	0.6 $\pm$ 0.3	97.0 $\pm$ 4.8	3.2 $\pm$ 0.6	1.3 $\pm$ 0.2
DESVIO	17.8	0.8	1.3	1.7	0.4	0.9	21.5	6.0	2.5	2.0	1.4	1.0	13.9	1.9	0.6
PADRÃO															

* Recuperação obtida para a concentração final analisada de 100 ng μL^{-1} de cada analito.

FIGURA 3.1: Recuperação dos analitos na F1 eluída com n-hexano/DCM (9:1) na coluna de alumina para análise de sedimentos.

FIGURA 3.2: Recuperação dos analitos na F1 eluída com n-hexano/DCM (8:2) na coluna de alumina para análise de sedimentos.

FIGURA 3.3: Recuperação dos analitos na F1 eluída com n-hexano/DCM (7:3) na coluna de alumina para análise de sedimentos.

TABELA 3.4: Recuperação média acumulada em cada fração eluída com as três misturas de solvente testadas para coluna de alumina aplicada em amostras de sedimentos.

FRAÇÃO ELUÍDA	MÉDIA DA RECUPERAÇÃO ACUMULADA (%)		
	n-Hexano:DCM (9:1)	n-Hexano:DCM (8:2)	n-Hexano:DCM (7:3)
F1	111.3	102.8	97.0
F2	112.6	107.2	100.2
F3	113.3	108.8	101.5
F4	114.2	110.0	107.6
F5	114.5	110.8	117.1
F6	115.0	111.4

FIGURA 3.4: Recuperação média obtida para os analitos em cada fração eluída com as misturas de solvente testadas em coluna de alumina aplicada em amostras de sedimento.

FIGURA 3.5: Recuperação média acumulada em cada fração eluída com as três misturas de solvente testadas para coluna de alumina aplicada em amostras de sedimentos.

expressão de equação eq. 3.1, o volume ideal calculado para eluição na coluna de alumina foi 45 mL.

COLUNA SEPHADEX 1

O perfil da distribuição dos analitos para eluição na coluna de *sephadex* 1 foi similar ao teste com a coluna de alumina. A maioria dos analitos eluíram na F2 (36 analitos detectados, recuperação média $97 \pm 12\%$) e na F3 (30 analitos detectados, recuperação $11 \pm 6\%$), que juntas somaram uma recuperação média de 102% (FIGURA 3.8). Porém, observa-se que em relação a coluna de alumina, um número maior de compostos foi detectado na F1 da coluna de *sephadex* 1 (24 analitos), todos com recuperação $< 6\%$. Nas frações 4, 5 e 6 foram detectados (média de recuperação) respectivamente 12 (4%), 11 (1%) e 12 ($<1\%$) analitos.

Assim como observado na coluna de alumina, no leito de *sephadex* 1 (TABELA 3.6) foi verificado uma retenção mais prolongada dos isômeros de HCH. Os isômeros de HCH só foram detectados a partir da F3, apresentando valores significativos de recuperação nas F3 e F4. Na F4 com exceção dos β -HCH e δ -HCH, todos os demais compostos apresentaram recuperação $< 4\%$.

Comparando a coluna de alumina e *sephadex* 1, em relação a recuperação média, a coluna de *sephadex* 1 apresentou uma menor dispersão dos valores (FIGURAS 3.8 e 3.9). Porém houve uma maior distribuição dos analitos entre as frações na coluna de *sephadex* 1, ou seja, um maior número de compostos foram detectados nas frações da coluna *sephadex* 1 (TABELAS 3.5 e 3.6).

Para coluna de *sephadex* 1, recuperação média acumulada calculada até a F4 foi 113 %. Os padrões *surrogates* eluíram na F2. De acordo com a expressão de equação eq. 3.1, o volume ideal calculado para eluição na coluna de *sephadex* 1 foi 45 mL.

COLUNA SEPHADEX 2

Os valores de recuperação (TABELA 3.7 e FIGURAS 3.10 e 3.11) para a coluna *sephadex 2* apresentaram uma maior dispersão dos analitos entre as frações, principalmente entre as F3 ($22 \pm 7\%$), F4 ($39 \pm 9\%$) e F5 ($6 \pm 5\%$). A maior proporção obtida foi na F4, sendo este valor não tão expressivo quando comparado com as colunas de alumina e *sephadex 1*.

A maioria dos analitos, com exceção dos isômeros de HCH, eluíram nas frações F3 (29 compostos detectados) e F4 (36 compostos detectados). O número de analitos detectados em cada fração foi respectivamente: 4, 15, 29, 36, 8, 13, 11 e 8. Os isômeros de HCH eluíram preferencialmente nas frações desde F5 a F8. Com exceção dos isômeros de HCH, todos os compostos apresentaram recuperação $< 8\%$, a partir da F6.

O mesmo perfil de distribuição dos analitos entre as frações foi observado para a eluição dos padrões *surrogates* (FIGURA 3.11). De acordo com a expressão de equação eq. 3.1, o volume ideal calculado para eluição na coluna de *sephadex 2* foi 60 mL.

TABELA 3.5: Percentagem de recuperação dos analitos obtida na padronização da coluna de alumina para análise de organismos.

ANALITOS	RECUPERAÇÃO (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
a-HCH	<LDM	52,5	40,2	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-8	<LDM	31,9	14,1	<LDM	<LDM	<LDM
HCB	<LDM	84,3	4,4	<LDM	<LDM	<LDM
b-HCH	0,9	<LDM	75,0	<LDM	<LDM	<LDM
g-HCH	<LDM	42,0	61,0	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-18	<LDM	70,1	25,5	<LDM	<LDM	<LDM
d-HCH	<LDM	<LDM	7,2	85,7	3,7	<LDM
PCB-29	0,2	71,3	15,6	2,2	<LDM	<LDM
PCB-26	0,6	68,5	11,4	<LDM	0,1	<LDM
PCB-50	<LDM	85,2	23,2	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-52	<LDM	78,1	24,2	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-49	<LDM	77,4	22,4	1,0	0,5	<LDM
Aldrin	<LDM	84,2	22,9	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-44	<LDM	76,8	25,6	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-66	7,1	65,4	<LDM	<LDM	0,6	<LDM
o,p'-DDE	<LDM	73,3	30,8	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-101	<LDM	82,1	<LDM	<LDM	<LDM	2,4
Dieldrin	<LDM	23,6	81,6	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-87	<LDM	71,3	23,4	<LDM	<LDM	<LDM
p,p'-DDE	<LDM	68,9	22,4	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-110	<LDM	78,0	5,7	<LDM	<LDM	<LDM
o,p'-DDD	<LDM	55,0	24,4	<LDM	<LDM	<LDM
Endrin	<LDM	33,3	58,5	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-151	<LDM	83,3	17,3	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-149	<LDM	76,3	24,8	3,4	<LDM	<LDM
PCB-118	<LDM	56,2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
o,p'-DDT	<LDM	59,1	48,8	1,4	1,1	0,9
p,p'-DDD	<LDM	23,1	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-153	<LDM	87,6	11,6	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-105	<LDM	77,8	21,1	0,6	<LDM	0,5
p,p'-DDT	5,6	55,1	17,4	<LDM	0,7	5,6
PCB-138/160	<LDM	82,4	24,1	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-187	<LDM	85,9	16,6	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-183	<LDM	87,8	15,8	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-128	<LDM	81,0	24,9	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-180	<LDM	86,8	15,0	<LDM	<LDM	<LDM
Mirex	<LDM	87,4	13,6	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-195	<LDM	84,0	19,9	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-194	<LDM	88,7	16,8	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-206	<LDM	89,1	16,0	<LDM	<LDM	<LDM
MÉDIA	0,36 ± 0,4	66,62 ± 6,4	23,08 ± 5,0	2,36 ± 3,6	0,17 ± 0,2	0,24 ± 0,3
$(\mu = \bar{X} \pm t \cdot s / \sqrt{n})$						
AMPLITUDE	<LDM - 7,1	<LDM - 89,1	<LDM - 81,6	<LDM - 85,7	<LDM - 3,7	<LDM - 5,6
DESVIO PADRÃO	1,4	23,9	18,7	13,5	0,6	1,0

FIGURA 3.6: Distribuição das recuperações médias dos analitos em cada fração eluída na padronização da coluna de alumina (n-hexano:DCM, 7:3) para análise de organismos.

FIGURA 3.7: Distribuição das recuperações dos padrões surrogates em cada fração eluída na padronização da coluna de alumina (n-hexano:DCM, 7:3) para análise de organismos.

TABELA 3.6: Percentagem de recuperação dos analitos obtida na padronização da coluna de *sephadex* 1 para análise de organismos.

ANALITOS	RECUPERAÇÃO (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
a-HCH	<LDM	<LDM	88,9	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-8	<LDM	157,5	0,7	1,3	0,2	<LDM
HCB	<LDM	93,6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
b-HCH	2,0	0,3	<LDM	126,8	3,9	<LDM
g-HCH	<LDM	<LDM	86,3	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-18	1,4	101,6	3,7	<LDM	<LDM	<LDM
d-HCH	1,6	<LDM	71,5	29,9	0,5	0,1
PCB-29	2,9	132,2	4,4	0,7	2,1	0,5
PCB-26	<LDM	203,8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-50	<LDM	77,7	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-52	3,7	99,5	6,6	<LDM	0,2	1,3
PCB-49	3,9	99,7	8,2	1,6	2,6	2,1
Aldrin	<LDM	92,7	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-44	<LDM	94,8	6,2	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-66	1,4	115,8	4,0	1,5	5,4	1,0
o,p'-DDE	0,4	85,6	1,3	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-101	3,1	127,3	5,8	2,4	<LDM	1,4
Dieldrin	<LDM	92,9	12,3	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-87	3,3	99,7	1,8	<LDM	<LDM	<LDM
p,p'-DDE	1,3	93,1	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-110	5,7	114,5	3,9	3,5	1,8	1,6
o,p'-DDD	0,5	55,8	50,2	<LDM	<LDM	<LDM
Endrin	<LDM	119,2	2,4	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-151	<LDM	92,7	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-149	<LDM	99,5	3,4	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-118	2,5	169,3	12,6	<LDM	2,5	1,4
o,p'-DDT	4,0	142,4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
p,p'-DDD	<LDM	<LDM	<LDM	1,4	17,4	0,1
PCB-153	0,8	104,2	2,9	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-105	2,1	139,9	6,7	<LDM	<LDM	<LDM
p,p'-DDT	<LDM	118,3	5,5	1,8	<LDM	1,6
PCB-138	1,1	102,7	4,6	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-187	1,1	100,9	4,4	<LDM	<LDM	0,1
PCB-183	0,9	102,3	4,0	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-128	2,9	107,4	9,6	<LDM	<LDM	0,9
PCB-180	1,8	100,7	5,8	<LDM	<LDM	<LDM
Mirex	<LDM	103,4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-195	<LDM	106,9	2,1	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-194	1,4	110,4	6,1	0,7	<LDM	<LDM
PCB-206	1,2	110,5	5,2	<LDM	<LDM	<LDM
AMPLITUDE	<LDM - 5,7	<LDM - 03,8	<LDM - 88,9	<LDM - 26,8	<LDM - 17,4	<LDM - 2,1
MÉDIA	1,3 ± 0,4	96,7 ± 11,9	10,8 ± 5,9	4,3 ± 5,4	0,9 ± 0,8	0,3 ± 0,2
$(\mu = \bar{X} \pm t \cdot s / \sqrt{n})$						
DESVIO PADRÃO	1,5	44,7	22,2	20,4	2,9	0,6

FIGURA 3.8: Distribuição das recuperações médias dos analitos em cada fração eluída na padronização da coluna de *sephadex* 1 (n-hexano:etanol:DCM, 6:4:3) para análise de organismos.

FIGURA 3.9: Distribuição das recuperações dos padrões surrogates em cada fração eluída na padronização da coluna *sephadex* 1 (n-hexano:etanol:DCM, 6:4:3) para análise de organismos.

TABELA 3.7: Percentagem de recuperação dos analitos obtida na padronização da coluna de *sephadex* 2 para análise de organismos.

ANALITOS	RECUPERAÇÃO (%)							
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
a-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	1,9	79,4	4,0	<LDM	<LDM
PCB-8	<LDM	<LDM	<LDM	206,8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
HCB	<LDM	<LDM	38,1	24,8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
b-HCH	<LDM	4,3	1,6	<LDM	<LDM	3,2	73,1	69,3
g-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	84,6	11,5	<LDM	<LDM
PCB-18	<LDM	<LDM	<LDM	41,4	<LDM	<LDM	0,4	<LDM
d-HCH	<LDM	2,2	<LDM	<LDM	<LDM	52,7	41,1	3,7
PCB-29	<LDM	5,1	35,9	41,5	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-26	1,1	3,6	8,2	44,9	<LDM	4,9	2,4	4,5
PCB-50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-52	1,7	<LDM	4,0	46,1	1,6	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-49	2,1	2,7	11,3	47,8	3,5	<LDM	<LDM	1,2
Aldrin	<LDM	<LDM	37,9	23,4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-44	<LDM	<LDM	<LDM	36,6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-66	<LDM	8,4	15,9	54,7	9,2	7,1	7,8	7,5
o,p'-DDE	<LDM	<LDM	9,1	39,4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-101	<LDM	<LDM	52,7	35,3	<LDM	0,8	2,5	<LDM
Dieldrin	<LDM	<LDM	<LDM	48,5	4,7	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-87	<LDM	0,1	1,3	48,9	<LDM	<LDM	1,3	<LDM
p,p'-DDE	<LDM	<LDM	23,6	29,1	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-110	<LDM	3,0	5,7	58,5	<LDM	0,8	<LDM	<LDM
o,p'-DDD	<LDM	<LDM	<LDM	40,2	17,4	<LDM	<LDM	<LDM
Endrin	<LDM	<LDM	<LDM	43,4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-151	<LDM	<LDM	22,6	36,6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-149	<LDM	<LDM	20,5	43,3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-118	<LDM	4,6	45,2	49,9	<LDM	4,4	4,2	4,1
o,p'-DDT	<LDM	2,7	14,2	31,4	23,1	4,8	1,8	1,9
p,p'-DDD	<LDM	<LDM	<LDM	21,7	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-153	<LDM	<LDM	69,6	19,0	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-105	<LDM	3,3	7,2	56,0	<LDM	1,0	0,8	0,8
p,p'-DDT	0,7	6,4	4,1	63,9	<LDM	7,2	6,1	<LDM
PCB-138/160	<LDM	<LDM	25,9	49,3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-187	<LDM	<LDM	61,9	27,9	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-183	<LDM	<LDM	67,0	23,3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-128	<LDM	2,4	4,5	71,4	<LDM	0,1	<LDM	<LDM
PCB-180	<LDM	<LDM	62,9	23,4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Mirex	<LDM	<LDM	38,5	45,1	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-195	<LDM	<LDM	47,4	35,3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-194	<LDM	0,1	70,5	19,6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB-206	<LDM	0,2	79,3	9,6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
MÍNIMO	<LDM - 2,1	<LDM - 8,4	<LDM - 19,3	<LDM 206,8	<LDM - 84,6	<LDM - 52,7	<LDM - 73,1	<LDM - 69,3
MÉDIA	0,1 ± 0,1	1,2 ± 0,6	22,2 ± 6,7	38,5 ± 8,7	5,6 ± 4,9	2,6 ± 2,3	3,5 ± 3,5	2,3 ± 2,9
$(\mu = \bar{X} \pm t \cdot s / \sqrt{n})$								
DESVIO PADRÃO	0,5	2,1	25,1	32,8	18,4	8,5	13,1	11,0

FIGURA 3.10: Distribuição das recuperações médias dos analitos em cada fração eluída na padronização da coluna de *sephadex* 2 (n-hexano:etanol:DCM - 6:4:3) para análise de organismos.

FIGURA 3.11: Distribuição das recuperações dos padrões surrogates em cada fração eluída na padronização da coluna de *sephadex* 2 (n-hexano:etanol:DCM - 6:4:3) para análise de organismos.

3.1.3 PADRONIZAÇÃO QUANTO A RETENÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA

Os resultados obtidos para fração lipídica eluída (MO) e fração lipídica retida (MOR) nas colunas estão dispostos nas TABELAS 3.8 a 3.11. A tendência para a eluição da fração lipídica extraída (MOE) foi a mesma observada para a eluição dos analitos em todas as colunas testadas. O maior teor de MO foi detectado nas mesmas frações que apresentaram maior proporção dos analitos e padrões *surrogates*. As colunas de alumina e *sephadex* 1 apresentaram um perfil similar, exibindo maior teor de MO na F2 (FIGURAS 3.6 e 3.8). A coluna de *sephadex* 2 apresentou um perfil similar para a eluição dos analitos, dos padrões *surrogates* e da MO. Os valores mais expressivos da recuperação dos analitos, *surrogates* e MO foram determinados em torno das frações F2 a F5 (FIGURAS 3.10 e 3.11).

A capacidade de retenção obtida para as colunas alumina, *sephadex* 1 e *sephadex* 2 foi respectivamente 95%, 51% e 50% do total de MOE (TABELA 3.12). Quanto a eficiência de remoção dos MOE da amostra, a coluna de alumina apresentou resultados mais expressivos para a matriz analisada (bivalve). Nas condições em que foram realizados os testes a coluna (30cm x 1,0cm) contendo 20 g de alumina (ativada 400°C por 4h e desativada 5% com H₂O três vezes extraída com n-hexano) foi suficiente para remover 0,08 g de MOE.

Os volumes ideais de eluição foram estimados de acordo com a expressão da equação 3.1 (item 3.1.2.1), avaliando-se a recuperação dos analitos, padrões *surrogates* e retenção de MOE. Observa-se (FIGURA 3.12 a 3.14) que a partir de um determinado volume, não há alteração significativa dos valores de recuperação dos analitos e eluição da MOE.

As colunas de *sephadex* 1 e 2 apresentaram uma retenção prolongada dos pigmentos das amostras após a etapa de limpeza da coluna. Foram gastos 130 mL da mistura de solventes (n-hexano:etanol:DCM) na coluna 1 e 390 mL na coluna 2, não tendo sido suficiente para total remoção. O deslocamento da banda colorida era muito lento, como alternativa foi utilizada uma mistura de n-hexano:metanol:DCM (6:4:3). Foram eluídos respectivamente 270 mL (n-hexano:metanol:DCM) seguidos de 120 mL (n-hexano:etanol:DCM) na coluna 1

TABELA 3.8: Teor de matéria orgânica (MO) eluída em cada fração obtida para a padronização das colunas de alumina, sephadex 1, sephadex 2 para análise de organismos.

ALUMINA		SEPHADEX 1		SEPHADEX 2		
MASSA AMOSTRA (g)	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000		
MOE AMOSTRA (%)	8.45	8.45	8.45	8.45		
FRAÇÃO						
	MASSA DO RESÍDUO ELUIDO (g)	MO ELUIDA EM CADA FRAÇÃO(%)	MASSA DO RESÍDUO ELUIDO(g)	MO ELUIDA EM CADA FRAÇÃO(%)	MASSA DO RESÍDUO ELUIDO (g)	MO ELUIDA EM CADA FRAÇÃO(%)
F-1	-	-	0,0077	0,77	-	-
F-2	0,0030	0,30	0,0319	3,19	0,0019	0,19
F-3	0,0013	0,13	0,0016	0,16	0,0204	2,04
F-4	-	-	0,0004	0,04	0,0173	1,73
F-5	-	-	0,0006	0,06	0,0015	0,15
F-6	-	-	0,0003	0,03	0,0006	0,06
F-7	-	-	-	-	0,0002	0,02
F-8	-	-	-	-	-	-
SOMA	0,0043	0,43	0,0425	4,25	0,0419	4,19
AMPLITUDE	0 - 0,0030	0 - 0,30	0,0003 - 0,0319	0,03 - 3,19	0 - 0,0204	0 - 2,04

massa do resíduo extrato da amostra após evaporação do solvente) / (massa da amostra adicionada a coluna)] x 100

massa do resíduo eluído após evaporação do solvente) / (massa da amostra adicionada a coluna)] x 100

[eq 3.2]

[eq 3.3]

MOE = [(massa do resíduo extrato da amostra após evaporação do solvente) / (massa da amostra adicionada a coluna)] x 100 [eq 3.2]
MO = [(massa do resíduo eluído após evaporação do solvente) / (massa da amostra adicionada a coluna)] x 100 [eq 3.3]

TABELA 3.9: Valores acumulados da massa do resíduo após evaporação do solvente, da percentagem da matéria orgânica retida na coluna (MOR) na padronização da coluna de alumina para análise de organismos.

FRAÇÃO	MASSA ACUMULADA DO RESÍDUO ELUIDO (g)	MASSA ACUMULADA RETIDA NA COLUNA (g)	MO ACUMULADA RETIDA NA COLUNA (%)	PERCENTAGEM DE MO RETIDA NA COLUNA (%)
F 1	-	0,0845	0	100
F 2	0,003	0,0815	0,3	96
F 3	0,0043	0,0802	0,43	95
F 4	0,0043	0,0802	0,43	95
F 5	0,0043	0,0802	0,43	95
F 6	0,0043	0,0802	0,43	95

TABELA 3.10: Valores acumulados da massa do resíduo após evaporação do solvente, da percentagem da matéria orgânica retida na coluna (MOR) na padronização da coluna de *sephadex 1* para análise de organismos.

FRAÇÃO	MASSA ACUMULADA DO RESÍDUO ELUIDO (g)	MASSA ACUMULADA RETIDA NA COLUNA (g)	MO ACUMULADA RETIDA NA COLUNA (%)	PERCENTAGEM DE MO RETIDA NA COLUNA (%)
F 1	0,0077	0,0768	0,77	90,89
F 2	0,0396	0,0449	3,96	53,14
F 3	0,0412	0,0433	4,12	51,24
F 4	0,0416	0,0429	4,16	50,77
F 5	0,0422	0,0423	4,22	50,06
F 6	0,0425	0,042	4,25	49,70

TABELA 3.11: Valores acumulados da massa do resíduo após evaporação do solvente, da percentagem da matéria orgânica retida na coluna (MOR) na padronização da coluna de *sephadex 2* para análise de organismos.

FRAÇÃO	MASSA ACUMULADA DO RESÍDUO ELUIDO (g)	MASSA ACUMULADA RETIDA NA COLUNA (g)	MO ACUMULADA RETIDA NA COLUNA (%)	PERCENTAGEM DE MO RETIDA NA COLUNA (%)
F 1	-	0,0845	-	100,00
F 2	0,0019	0,0826	0,19	97,75
F 3	0,0223	0,0622	2,23	73,61
F 4	0,0396	0,0449	3,96	53,14
F 5	0,0411	0,0434	4,11	51,36
F 6	0,0417	0,0428	4,17	50,65
F 7	0,0419	0,0426	4,19	50,41
F 8	0,0419	0,0426	4,19	50,41

Massa retida na coluna = massa do resíduo do extrato da amostra - massa acumulada do resíduo do eluído
MOE retida na coluna = (massa acumulada do resíduo eluído / massa da amostra) x 100
capacidade de retenção = (massa acumulada do resíduo do eluído / massa do resíduo do extrato) x 100

e 610 mL (n-hexano:metanol:DCM) seguidos de 200 mL (n-hexano:etanol:DCM) na coluna 2. Estas quantidades foram suficientes para remoção total dos pigmentos.

TABELA 3.12: Capacidade de retenção da fração lipídica extraída, recuperação dos analitos e volumes de eluição calculados para cada coluna testada.

ADSORVENTE (diâmetro interno da coluna)	VOLUME IDEAL ($F_i + 1/2 F_{i+1}$)	RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS ATÉ F_i	VALOR ACUMULADO DA MOE RETIDA NA COLUNA ATÉ F_i	MASSA MOE RETIDA NA COLUNA ATÉ F_i	CAPACIDADE DE RETENÇÃO (g MOE/g adsorvente)
Alumina (1 cm)	45 mL	92 %	95 %	0,0802 g	0,004
sephadex LH-20 (1 cm)	45 mL	115 %	51 %	0,0420 g	-
sephadex LH-20 (2 cm)	60 mL	70 %	50 %	0,0426 g	-

F_i volume de eluição acumulado até a fração ótima (mL)

F_{i+1} Volume eluído na fração seguinte (mL)

De acordo com os dados obtidos, a coluna de alumina apresentou melhor desempenho, sendo a mais eficiente quanto à recuperação dos analitos e retenção da MOE, sendo então adotada na metodologia para aplicação em amostras de biota.

FIGURA 3.12: Distribuição das médias acumuladas para recuperações dos analitos obtidas na padronização da coluna de alumina (n-hexano:DCM - 7:3) para anise de organismos.

FIGURA 3.13: Distribuição das médias acumuladas para recuperações dos analitos obtidas na padronização da coluna de *sephadex* 1 (n-hexano:etanol:DCM - 6:4:3) para análise de organismos.

FIGURA 3.14: Distribuição das médias acumuladas para recuperações dos analitos obtidas na padronização da coluna de *sephadex* 2 (n-hexano:etanol:DCM - 6:4:3) para análise de organismos.

3.1.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

A metodologia otimizada com amostra de bivalve foi testada em três espécies de algas coletadas na região de Caraguatatuba, litoral Norte de São Paulo. A recuperação dos padrões surrogates (DBOFB e PCB-103) nas amostras de algas analisadas variou de 80 a 86% (DBOFB) e 85 a 106% (PCB-103).

A maioria das amostras apresentaram concentração abaixo do LDM para a maioria dos compostos pesquisados (TABELA 3.13 a 3.3.16 e FIGURA 3.15). As *macrophytas* ocupam a base da cadeia alimentar, no ambiente aquático. A entrada destes contaminantes na cadeia alimentar começa, geralmente, através dos plânctons, sedimentos ou filme orgânico na superfície da água que são ingeridos por peixes, invertebrados ou assimilados por *macrophytas* aquáticas (HOPE *et al.*, 1997).

HCB, Mirex, Aldrin, Dieldrin e Endrin apresentaram concentração abaixo do LDM em todas as amostras. Entre os ciclodienos, apenas o Dieldrin foi quantificado na *P. capillacea*. No grupo dos HCHs, o α -HCH foi o único isômero não detectado. As concentrações de β -HCH, γ -HCH e δ -HCH variaram de 1,97 a 4,21 ng.g⁻¹ de peso seco. O *S. cymosum* apresentou o maior número de isômeros quantificados (β -HCH e δ -HCH) além das concentrações mais altas para os compostos individuais. Nas outras espécies apenas o γ -HCH esteve presente. Com exceção do o,p'-DDT na *S. cymosum*, todos os isômeros de DDE, DDD e DDT apresentaram concentração abaixo do LDM.

As concentrações dos congêneres individuais variaram de <0,46 a 27,76 ng.g⁻¹ peso seco no *S. cymosum*; <0,46 a 0,96 ng.g⁻¹ peso seco na *Galaxaura* e de <0,46 a 0,86 na *P. capillacea*. Dez congêneres foram quantificados no *Sargassum*: PCB-8 (diclorobifenilo), PCB-18, -26 (triclorobifenilo), PCB-49, -52, -66 (pentaclorobifenilo), PCB-149,-153 (hexaclorobifenilo), PCB-183, -187 (heptaclorobifenilo).

Entre as espécies as concentrações do total de HCHs variaram de 4,13 a 7,87 ng.g⁻¹ peso seco, as do total de DDTs variaram de 3,06 a 5,67 ng.g⁻¹ peso seco e as do total de PCBs de 10,52 a 76,42 ng.g⁻¹ peso seco.

TABELA 3.13 Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de HCB, aldrin, dieldrin, endrin e mirex em macroalgas de Caraguatatuba, SP (setembro/2001).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)		
	<i>Galaxaura sp.</i>	<i>Pterocladia capillacea</i>	<i>Sargassum cymosum</i>
HCB	<0,10	<0,10	<0,10
Aldrin	<0,20	<0,20	<0,20
Dieldrin	<0,13	1,42	5,07
Endrin	<0,09	<0,09	<0,09
Mirex	<0,20	<0,20	<0,20

TABELA 3.14: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) dos isômeros de HCH em macroalgas de Caraguatatuba, SP (setembro/2001).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)		
	<i>Galaxaura sp.</i>	<i>Pterocladia capillacea</i>	<i>Sargassum cymosum</i>
α -HCH	<0,72	<0,72	<0,72
β -HCH	<0,72	<0,72	2,22
γ -HCH	<0,72	2,07	<0,72
δ -HCH	<0,72	<0,72	4,21
Total de HCHs	<2,88	4,23	7,87
AMPLITUDE	<0,72	<0,72-2,07	<0,72-2,22
DESVIO PADRÃO	-	0,68	1,66

Total de HCHs = α HCH + β HCH + γ HCH + δ HCH

TABELA 3.15: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de DDTs em macroalgas de Caraguatatuba, SP (setembro/2001).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)		
	<i>Galaxaura sp.</i>	<i>Pterocladia capillacea</i>	<i>Sargassum cymosum</i>
o,p'-DDE	<0,51	<0,51	<0,51
p,p'-DDE	<0,51	<0,51	<0,51
o,p'-DDD	<0,51	<0,51	<0,51
p,p'-DDD	<0,51	<0,51	<0,51
o,p'-DDT	<0,51	<0,51	3,12
p,p'-DDT	<0,51	<0,51	<0,51
Total de DDTs	<3,06	<3,06	5,67
AMPLITUDE	<0,5	<0,51	<0,51-3,12
DESVIO PADRÃO	-	-	1,07

Total de DDTs = o,p'-DDE + p,p'-DDE + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT

TABELA 3.16: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) dos congêneres de PCBs em macroalgas de Caraguatatuba, SP (setembro/1999).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)		
	<i>Galaxaura sp.</i>	<i>Pterocladia capillacea</i>	<i>Sargassum cymosum</i>
PCB-8	0,96	0,86	5,28
PCB-18	<0,46	<0,46	0,88
PCB-26	<0,46	<0,46	2,16
PCB-44	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-49	<0,46	<0,46	4,16
PCB-52	<0,46	<0,46	19,75
PCB-87	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-101	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-105	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-110	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-118	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-128	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-138	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-149	<0,46	<0,46	27,76
PCB-151	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-153	<0,46	<0,46	0,81
PCB-183	<0,46	<0,46	2,28
PCB-187	<0,46	<0,46	3,83
PCB-194	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-195	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-206	0,46	0,46	0,46
Total de PCBs	10,62	10,52	76,42
MÉDIA	$0,48 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,03$	$3,47 \pm 2,51$
$(\mu = \bar{X} \pm t_{sd} / \sqrt{n})$			
AMPLITUDE	<0,46-0,96	<0,46-0,86	<0,46-27,76
DESVIO PADRÃO	0,11	0,09	6,85
A-1254	6,63	6,63	56,27
A-1260	5,29	5,29	76,66

LDM total = $10,12 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco. FIGURA 3.15: Distribuição dos níveis de concentração de HCHs, DDTs, PCBs e equivalentes em A-1254 e A-1260 (ng.g^{-1} peso seco) nas amostras de macroalgas de Caraguatatuba (setembro/2001).

Entre as espécies, observa-se que a tendência de concentração do total de PCBs (*Galaxaura* sp $\cong$ *Pterocladia* sp $<<$ *Sargassum cymosum*) e do total de DDTs e total de HCHs (*Galaxaura* sp $<$ *Pterocladia* sp $<$ *Sargassum cymosum*) apontam o *Sargassum cymosum* como melhor indicador para presença destes poluentes no ambiente aquático.

As *phaeophytas* são consideradas algas bastante sensíveis a certos poluentes. Estudos em vitro e no campo demonstraram que as águas da baía de Santos ainda contêm substâncias que inibem o crescimento de algas pardas, *Sargassum*, mas não a ponto de matar espécimes transportadas. Levantamentos da década de 50 registram a presença de duas espécies de *Sargassum* na Baía de Santos. Nos levantamentos subsequentes, até 1992, esse gênero não foi mais encontrado na Baía. Recentemente, 1997-1998, foi verificado o retorno de algumas destas espécies nesta região (YAOBIN, 1999).

As diferenças entre espécies dependem de vários fatores, incluindo a estrutura das folhas, tempo de vida do organismo, sazonalidade, constituição das folhas e o teor de lipídios (MAROLI *et al.*, 1993).

Além de fatores como fonte de poluição, a concentração de OCs em *macrophytas* depende muito da condição física das folhas, se jovens e integras ou se velhas e em decomposição. Alguns autores relatam que as concentrações de DDTs e PCBs em folhas mais velhas são sempre superiores as concentrações das folhas mais jovens em 1,5 (MAROLI *et al.*, 1993) a 4,5 (PAVONI *et al.*, 1990) ordem de magnitude, independentemente da época do ano e do sítio de amostragem.

Considera-se, neste caso, o longo período em que os indivíduos mais velhos foram expostos e a constituição do material em decomposição, formado por uma material esponjoso que atua com um *trap* lipofílico (PAVONI *et al.*, 1990).

3.2 OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A cromatografia a gás é a técnica mais empregada e recomendada para análise de compostos organoclorados. O ECD é um detector de alta sensibilidade (0,05-1pg) e especificidade, respondendo muito bem para os organoclorados.

3.2.1 DESEMPENHO DO CROMATÓGRAFO

A perda de sensibilidade na análise cromatográfica pode ser causada por um conjunto de fatores que afetam tanto o injetor quanto a coluna capilar, etc. Estes fatores foram monitorados e controlados através da análise de uma solução para testar a degradação dos analitos e consequentemente as condições de operação do equipamento.

A presença de carbono (fuligem) depositada na base do injetor e/ou no insensor catalisa a decomposição de alguns compostos com o p,p'-DDT, DDD e aldrin, formando p,p'-DDE, DDMU e dieldrin, respectivamente. Dependendo do grau de decomposição ocorrida no injetor poderá haver diminuição ou ausência de picos referentes aos compostos. A perda de sensibilidade no detector também pode causar certa diminuição no tamanho dos picos, mas dificilmente a ausência deles. Geralmente, este tipo de problema é consequência da coluna capilar. Na análise de organoclorados é comum utilizar tratamentos ácido e/ou básico como pré tratamento dos extratos e/ou para a confirmação dos compostos. A injeção de amostras contendo resíduos ácidos ou básicos pode danificar a fase da coluna. Ácidos ou bases provocam a formação de sítios ativos na coluna que podem reter alguns compostos como DDT e seus metabólitos, aldrin e alguns congêneres de PCB (estrutura co-planar). Amostras muito complexas ou muito contaminadas contêm substâncias desconhecidas que também podem causar danos a coluna (SERICANO, 1999).

Para avaliar o injetor e a eficiência da coluna durante a análise dos organoclorados foi utilizada uma solução controle contendo uma mistura de Aldrin, p,p'-DDT, Dieldrin, p,p'-DDE, e op'-DDT (Sericano, 1998). Esta solução foi injetada nas condições (HP-5 trace analysis, PhMe silicone, 25m x 0,2 mm x 0,33 µm de filme) utilizadas nos testes preliminares resultando na ausência de alguns picos (ex. p,p'-DDT) e baixa resposta para os outros compostos. Após a limpeza da base do injetor e troca do insensor, alguns compostos eluíram e após a troca da coluna (Ultra 2 - 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, 25m x 0,32 mm x 0,52 µm de filme) todos os compostos eluíram com boa sensibilidade e resposta.

3.2.2 PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA DA COLUNA

A temperatura da coluna é um aspecto muito importante quanto à separação dos compostos. Uma programação de temperatura da coluna com taxas de temperatura muito rápidas pode causar junção dos picos (co-eluição) no cromatograma. Taxas de temperatura mais lentas favorecem a separação dos congêneres de PCBs, pois a grande maioria deles eluem entre 210°C e 250°C. Uma boa separação pode ser obtida iniciando-se análise a uma temperatura entre 70°C e 90°C, seguido de um rápido aumento da temperatura até cerca de 210°C. Neste ponto a programação deve ser isotérmica ou muito lenta, propiciando uma boa separação. Cerca de 30 minutos ou após a saída dos primeiros congêneres heptaclorobifenilos, os problemas de separação são menores, possibilitando uma programação mais rápida (BOER *et al.*, 1996).

Para solucionar o problema de co-eluição foram testadas 5 rampas de temperatura e duas colunas com especificações diferentes: HP-5 trace analysis (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano - 25m × 0,2mm × 0,33µm) e Ultra 2 crosslinked (5% de difenil e 95% dimetilpolisiloxano - 25m × 0,32mm × 0,52 µm). A FIGURA 3.16 e a TABELA 3.17 relacionam as condições testadas nas duas colunas. A melhor separação e resolução dos cromatogramas foi obtida na rampa 5 (HP ULTRA 2).

FIGURA 3.16: Programações de temperatura testadas nas colunas HP-5 *trace analysis* e Ultra 2 para análise dos pesticidas OCs e PCBs por GC-ECD.

TABELA 3.17: Condições cromatograficas testadas.

RAMPA 1 HP-5 trace analysis			
Temperatura inicial	1 min a 70°C		
1 rampa	40° C/min	temperatura final	150° C
2 rampa	2° C/min	temperatura final	2 min a 240° C
3 rampa	40° C/min	temperatura final	4 min a 280° C
Tempo de análise	55min		
Injector: 250 °C	sem divisão de fluxo (1,00 min)		
Detector: 300 °C			
RAMPA 2 HP-5 trace analysis			
Temperatura inicial	1 min a 70°C		
1 rampa	40° C/min	temperatura final	150° C
2 rampa	1° C/min	temperatura final	2 min a 240° C
3 rampa	40° C/min	temperatura final	4 min a 280° C
Tempo de análise	100 min		
Injector: 250 °C	sem divisão de fluxo (1,00 min)		
Detector: 300 °C			
RAMPA 3 HP-5 trace analysis			
Temperatura inicial	1 min a 70°C		
1 rampa	40° C/min	temperatura final	150° C
2 rampa	5° C/min	temperatura final	2 min a 240° C
3 rampa	40° C/min	temperatura final	4 min a 280° C
Tempo de análise	28min		
Injector: 250 °C	sem divisão de fluxo (1,00 min)		
Detector: 300 °C			
RAMPA 4 ULTRA 2 crosslinked			
Temperatura inicial	1 min a 100°C		
1 rampa	5° C/min	temperatura final	1min a 140° C
2 rampa	1,5° C/min	temperatura final	1 min a 225° C
3 rampa	25° C/min	temperatura final	5 min a 300° C
Tempo de análise	75,67 min		
Injector: 275 °C	sem divisão de fluxo (1,25 min)		
Detector: 325 °C			
RAMPA 5 ULTRA 2 crosslinked			
Temperatura inicial	1 min a 100°C		
1 rampa	5° C/min	temperatura final	1min a 140° C
2 rampa	1,5° C/min	temperatura final	1 min a 250° C
3 rampa	10° C/min	temperatura final	5min a 300° C
Tempo de análise	94 min		
Injector: 275 °C	sem divisão de fluxo (1,25 min)		
Detector: 325 °C			

3.2.3 VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE

Para o ajuste da melhor vazão de fluxo do gás de arraste foram injetados 2 μL da solução padrão mistura pesticidas OCs e PCBs (80 $\text{pg. } \mu\text{L}^{-1}$) em diferentes vazões (1,39; 1,69; 2,02; 2,62 e 3,57 mL.min^{-1}), nas condições estabelecidas pela rampa 5 (temperatura do forno de 100° C). A melhor

separação foi obtida com a vazão de 2,02 mL.min⁻¹ no início do (pressão H₂ na coluna 6 psi e temperatura do forno de 100° C).

3.2.4 VALIDAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE

3.2.4.1 CURVA ANALÍTICA

As curvas de calibração para cada analito estão apresentadas na (FIGURA 3.17). Como critério de avaliação da qualidade do método, as curvas analíticas devem apresentar coeficiente de correlação $r=0.9950$ ou $r^2 = 0,9900$ para cada analito. Diariamente, antes de iniciar a análise, foi injetado uma solução padrão de calibração para checar as curvas analíticas e os tempos de retenção dos analitos.

3.2.4.2 SOLUÇÃO CONTROLE

A presença de fuligem no injetor pode causar a degradação destes compostos, causando perdas e em casos mais graves ausência dos picos referentes ao composto. Quando a diferença entre os resultados obtidos for maior que 15 %, é recomendada a limpeza do equipamento. A FIGURA 3.18 apresenta um cromatograma do branco de laboratório e da solução controle.

3.2.4.3 LIMITE DE DETECÇÃO

As TABELAS 3.18 e 3.19 apresentam os valores do LDM e LQM calculados para cada matriz pesquisada.

FIGURA 3.17: Curvas analíticas de alguns analitos (0,00; 5,00; 20,0; 60,0; 100 e 120 $\text{pg. } \mu\text{L}^{-1}$) utilizando a técnica da padronização interna, *surrogate* (PS) na concentração final de 100 $\text{pg. } \mu\text{L}^{-1}$ de DBOFB e 100 $\text{pg. } \mu\text{L}^{-1}$ de PCB-103 e padrão interno (PI) na concentração final de 100 $\text{pg. } \mu\text{L}^{-1}$ de TCMX.

FIGURA 3.18: Cromatogramas obtidos para a solução controle (A) e branco do método (B) no GC-ECD nas condições estabelecidas no item 2.2.8.6

3.2.4.4 MATERIAL DE REFERÊNCIA

As TABELAS 3.20, 3.21 e 3.22 apresentam os dados obtidos para análise das amostras de material de referência e respectivos valores certificados. A concordância entre os valores certificados e recomendados pode ser avaliada através dos gráficos da FIGURA 3.19, bem com os valores calculados para coeficiente de correlação e inclinação das retas.

TABELA 3.18: Limites de detecção método para a matriz de sedimento (peso seco).

MATRIZ (MASSA EXTRAÍDA)	SEDIMENTO (25,0000 g)	
	UNIDADE	(ng.g ⁻¹ peso seco)
ANALITOS	DESVIO PADRÃO [Sd]	LDM [$t_{(n-1)} \times Sd$]
Pesticidas		
HCB	0,06	0,12
Aldrin	0,08	0,17
Dieldrin	0,01	0,03
Endrin	0,07	0,14
Mirex	0,07	0,13
Grupo HCHs		
a-HCH	0,08	0,17
b-HCH	0,07	0,13
g-HCH	0,06	0,12
d-HCH	0,05	0,11
MÉDIA ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$)	0,07 ± 0,02	0,13 ± 0,03
AMPLITUDE	0,05 - 0,08	0,11 - 0,17
grupo DDTs		
o,p'-DDE	0,03	0,07
p,p'-DDE	0,06	0,11
o,p'-DDD	0,04	0,07
p,p'-DDD	0,01	0,01
o,p'-DDT	0,14	0,27
p,p'-DDT	0,13	0,26
MÉDIA ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$)	0,07 ± 0,04	0,13 ± 0,09
AMPLITUDE	0,01 - 0,13	0,01 - 0,27
Congêneres de PCBs		
PCB-8	0,19	0,38
PCB-18	0,06	0,11
PCB-52	0,04	0,09
PCB-44	0,09	0,18
PCB-66	0,07	0,14
PCB-101	0,03	0,05
PCB-87	0,06	0,12
PCB-110	0,05	0,10
PCB-118	0,04	0,08
PCB-153	0,10	0,21
PCB-105	0,18	0,37
PCB-138	0,15	0,30
PCB-187	0,08	0,17
PCB-180	0,05	0,09
PCB-195	0,08	0,17
PCB-206	0,14	0,28
MÉDIA ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$)	0,09 ± 0,02	0,18 ± 0,05
AMPLITUDE	0,03 - 0,19	0,05 - 0,38

t = valor de t de studentt a 95 % de confiança, média de amostra ($\bar{x}$), desvio padrão (Sd), número de amostras (n)

Média e intervalo de confiança a 95% de confiança ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$),

TABELA 3.19: Limites de detecção do método para a matriz de algas (líoofilizada).

MATRIZ (MASSA EXTRAÍDA) UNIDADE ANALITOS	MACROALGAS (10,0000 g) (ng,g ⁻¹ peso seco)	
	DESVIO PADRAO [Sd]	LDM [$t_{(n-1)} \times Sd$]
Pesticidas		
HCB	0,05	0,10
Aldrin	0,10	0,20
Dieldrin	0,06	0,13
Endrin	0,04	0,09
Mirex	0,10	0,20
grupo HCHs		
a-HCH	0,50	1,07
b-HCH	0,16	0,35
g-HCH	0,33	0,70
d-HCH	0,35	0,76
MÉDIA ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$)	0,34 ± 0,16	0,72 ± 0,35
AMPLITUDE	0,16 - 0,50	0,35 - 1,07
grupo DDTs		
o,p'-DDE	0,26	0,55
p,p'-DDE	0,14	0,30
o,p'-DDD	0,11	0,23
p,p'-DDD	0,42	0,90
o,p'-DDT	0,10	0,22
p,p'-DDT	0,40	0,85
MÉDIA ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$)	0,24 ± 0,12	0,51 ± 0,26
AMPLITUDE	0,11 - 0,42	0,22 - 0,90

Continuação da TABELA 3.19:

MATRIZ (MASSA EXTRAÍDA)	MACROALGAS (10,0000 g)	
UNIDADE	(ng,g ⁻¹ peso seco)	
ANALITOS	DESVIO PADRAO [Sd]	LDM [t _(n-1) × Sd]
Congêneres PCBs		
PCB-8	0,76	1,62
PCB-18	0,06	0,14
PCB-26	0,06	0,12
PCB-50	0,33	0,71
PCB-52	0,75	1,60
PCB-49	0,04	0,09
PCB-44	0,22	0,46
PCB-66	0,13	0,27
PCB-101	0,11	0,23
PCB-87	0,17	0,37
PCB-110	0,10	0,22
PCB-151	0,04	0,09
PCB-149	0,16	0,35
PCB-118	0,66	1,41
PCB-153	0,21	0,44
PCB-105	0,08	0,16
PCB-138	0,12	0,25
PCB-187	0,35	0,75
PCB-183	0,16	0,33
PCB-173	0,13	0,29
PCB-157	0,33	0,70
PCB-195	0,12	0,26
PCB-194	0,12	0,26
PCB-206	0,17	0,36
MÉDIA (μ = X ± t . Sd / √n)	0,22± 0,07	0,48± 0,16
AMPLITUDE	0,04 - 0,76	0,09 - 1,62

t = valor de t de studentt a 95 % de confiança, média de amostra ($\bar{x}$), desvio padrão (Sd), número de amostras (n)

Média e intervalo de confiança a 95% de confiança ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$),

TABELA 3.20: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de pesticidas organoclorados e PCBs determinados na amostra de referência SRM-1941 Organic in Marine Sediment (NIST).

ANALITOS	VALOR CERTIFICADO E INCERTEZA [INTERVALO DE CONFIANÇA ^a] (ng.g^{-1} peso seco)	VALOR OBTIDO média [S] (ng.g^{-1} peso seco)	ERRO RELATIVO (%)	CRITÉRIO NS&T ^c ($X \pm S$) $\pm$ [0.35 (X $\pm$ S)]
Pesticidas organoclorados				
HCB	70 $\pm$ 25	74 [0,22]	5,8	29 - 128
o,p'-DDE	0,73 $\pm$ 0,11	0,80 [0,11]	9,8	0,40 - 1,1
p,p'-DDE	6,59 $\pm$ 0,56	6,62 [0,42]	0,5	3,92 - 9,65
p,p'-DDD	5,06 $\pm$ 0,58	5,21 [0,54]	2,9	2,91 - 7,61
Congêneres de PCBs ^b				
PCB-44	4,80 $\pm$ 0,62	4,86 [0,22]	1,3	2,72 - 7,32
PCB-49	9,5 $\pm$ 2,1	7,8 [0,39]	-18	4,8 - 16
PCB-52	6,89 $\pm$ 0,56	7,32 [0,47]	6,3	4,11 - 10,1
PCB-66	6,8 $\pm$ 1,4	7,5 [0,03]	11	3,5 - 12
PCB-87	6,70 $\pm$ 0,37	6,36 [0,30]	-5,1	4,11 - 9,54
PCB-101	11,0 $\pm$ 1,6	10,4 [0,37]	-5,3	6,11 - 17,0
PCB-105	3,65 $\pm$ 0,27	3,58 [0,17]	-2,0	2,20 - 5,29
PCB-110	9,47 $\pm$ 0,85	10,3 [0,62]	8,3	5,60 - 14
PCB-118	10,0 $\pm$ 1,1	7,70 [0,16]	-22,5	5,78 - 15,0
PCB-138 (PCB-163, PCB-164)	13,38 $\pm$ 0,97	<13,93 [1,58]>	4,1	8,07 - 19,37
PCB-149	9,2 $\pm$ 1,1	9,0 [0,76]	-2,5	5,3 - 14
PCB-153	17,6 $\pm$ 1,9	15,6 [1,82]	-11,2	10,2 - 26,3
PCB-180	5,83 $\pm$ 0,58	5,73 [0,38]	-1,7	3,41 - 8,65
PCB-206	3,67 $\pm$ 0,87	3,01 [0,002]	-17,9	1,82 - 6,13

^a A incerteza para o valor certificado é dado pelo intervalo de confiança a 95% de confiança.^b Quando há coeluição de dois ou mais congêneres de PCBs, o primeiro congener listado representa o componente em maior proporção e o resultado quantitativo é baseado na resposta do primeiro congener (PCB-138).

<> Coeluição PCB-138/160.

S = desvio padrão.

^c Critério de aceitação em programas desenvolvidos pelo NS&T (WADE & CANTILLO, 1994).

TABELA 3.21: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de pesticidas organoclorados e PCBs determinados na amostra de referência SRM 2974 *Organic in Freeze-Dried Mussel Tissue - Mytilus edulis (NIST)*.

ANALITOS	VALOR CERTIFICADO E INCERTEZA [INTERVALO DE CONFIANÇA ^a] (ng.g^{-1} peso seco)	VALOR OBTIDO média [S] (ng.g^{-1} peso seco)	ERRO RELATIVO (%)	CRITÉRIO NS&T ^c ($X \pm S$) $\pm$ [0.35 (X $\pm$ S)]
Pesticidas organoclorados				
p,p'-DDE	51.2 $\pm$ 5.7	56.1	9.7	29.6 - 76.8
p,p'-DDD	43.0 $\pm$ 6.4	41.8	-2.7	23.8 - 66.7
p,p'-DDT	3.91 $\pm$ 0.60	4.47	15	2.15 - 6.09
Congêneres de PCBs^b				
PCB-44	72.7 $\pm$ 7.7	67.8	-6.8	42.3 - 109
PCB-49	88.8 $\pm$ 5.7	85.5	-3.7	54.0 - 128
PCB-52	115 $\pm$ 12	118	2.9	67.0 - 171
PCB-66	101.4 $\pm$ 5.4	105.4	3.9	62.40 - 144.2
PCB-101	128 $\pm$ 10	134	4.6	77.0 - 186
PCB-105	53.0 $\pm$ 3.8	49.5	-6.6	32.0 - 76.7
PCB-110	127.3 $\pm$ 9.4	121.6	-4.5	76.64 - 184.5
PCB-118	130.8 $\pm$ 5.3	135.7	3.7	81.58 - 183.7
PCB-128	22.0 $\pm$ 3.5	18.5	-16	12.0 - 34.4
PCB-138 (PCB-163, PCB-164)	134 $\pm$ 10	<33>	-75	80.6 - 194
PCB-149	87.60 $\pm$ 3.50	71.84	-18	54.67 - 122.99
PCB-151	25.60 $\pm$ 3.60	24.56	-4.1	14.30 - 39.42
PCB-153	145.2 $\pm$ 8.8	138.6	-4.6	88.66 - 207.9
PCB-183	16.0 $\pm$ 2.4	15.9	-0.6	8.84 - 24.8
PCB-187 (PCB-159, PCB-182)	34.0 $\pm$ 2.5	32.7	-3.8	20.5 - 49.3

^a A incerteza para o valor certificado é dado pelo intervalo de confiança a 95% de confiança.

^b Quando há coeluição de dois ou mais congêneres de PCBs, o primeiro congener listado representa o componente em maior proporção e o resultado quantitativo é baseado na resposta do primeiro congener (PCB-138 e PCB-187).

<> Coeluição PCB-138/160.

S = desvio padrão.

^c Critério de aceitação em programas desenvolvidos pelo NS&T (WADE & CANTILLO, 1994)..

TABELA 3.22: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de pesticidas organoclorados e PCBs determinados na amostra IAEA-357 *Organochlorine Compounds and Petroleum Hydrocarbons in Sediment Sample (IAEA)*.

ANALITO	VALOR CERTIFICADO ^a E DESVIO PADRÃO [$\bar{x} \pm S$] (ng.g^{-1} peso seco)	VALOR OBTIDO média [S] (ng.g^{-1} peso seco)	ERRO RELATIVO (%)	CRITÉRIO NS&T ^b ($\bar{X} \pm S$) $\pm$ [0.35 ($\bar{X} \pm S$)]
Pesticidas organoclorados				
HCB	2.4 $\pm$ 0.7	2.6 [0.01]	9.1	1.1 - 4.2
p,p'-DDE	25 $\pm$ 7	26 [2]	-1.4	12 - 43
o,p'-DDD	9.2 $\pm$ 2.5	9.2 [0.9]	6.6	4.4 - 16
p,p'-DDD	30 $\pm$ 6	31 [1]	2.9	16 - 49
p,p'-DDT	35 $\pm$ 12	37 [1]	5.0	15 - 63
Congêneres de PCBs				
PCB-44	22 $\pm$ 4	20 [1]	-5.6	12 - 35
PCB-52	47 $\pm$ 4	47 [1]	-1.9	28 - 69
PCB-101	73 $\pm$ 6	69 [4]	-0.8	44 - 107
PCB-105	29 $\pm$ 6	27 [3]	0.1	15 - 47
PCB-118	92 $\pm$ 19	56 [3]	-38	47 - 150
PCB-128	15.0 $\pm$ 1.0	15.7 [0.1]	4.0	9.10 - 21.6
PCB-138	74.0 $\pm$ 16.0	<64.8 [2.6]>	-10	37.7 - 122
PCB-153	64 $\pm$ 11	66 [1]	2.8	34 - 101
PCB-180	27.0 $\pm$ 6.0	25.5 [0.8]	-3.3	13.7 - 44.6
Equivalente em A-1254	940 $\pm$ 202	813 [21.4]	14	717 - 908

x Média

Sd Desvio padrão

^a Amostra com certificado provisório

^b Critério de aceitação em programas desenvolvidos pelo NS&T (WADE & CANTILLO, 1994)..

FIGURA 3.19: Correlação entre os valores certificados e valores obtidos expressos em ng.g⁻¹ peso seco, erro relativo para análise de pesticidas organoclorados e PCBs em amostras de material de referência certificado SRM-1941 (A), SRM-2974 (B) e amostra de exercício de intercomparação com certificado provisório IAEA-357 (C). Todos os valores obtidos foram incluídos no cálculo de r e a (inclinação da reta).

*Valores de $r = 0,9992$ e $a = 0,86$ com exceção do PCB-138.

3.3 AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

3.3.1 CONCENTRAÇÃO DOS ORGANOCLORADOS

3.3.1.1 COMPLEXO ESTUÁRINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA

As concentrações individuais dos analitos, as concentrações totais e as médias calculadas para cada amostra estão apresentadas nas TABELAS 3.23 a 3.26. O tratamento estatístico dos dados foi realizado a 95 % de confiança sendo os valores determinados abaixo do LDM adotados como igual ao LDM⁹.

MIREX e CICLODIENOS

As concentrações (ng.g⁻¹ peso seco) variaram de <0,16 a 1,05 para Aldrin; <0,03 a 0,83 para a Dieldrin, <0,04 a 1,45 para Endrin e <0,13 a 0,60 para Mirex. As concentrações mais altas foram encontradas nas amostras dos pontos 20, 06, 16 e 05 respectivamente. O Aldrin foi o mais freqüente, tendo sido detectado acima do LDM em 75% das amostras analisadas (FIGURAS 3.20 e 3.22).

Em comparação aos demais compostos pesquisados, os níveis atuais de Mirex, Aldrin e Endrin estabelecidos neste trabalho, apresentaram-se inferiores, apesar do histórico de uso destes inseticidas nas lavouras da região do Vale do Rio Ribeira do Iguaçu. Estes pesticidas são relatados como os mais utilizados naquela região na década de 70, antes da restrição do uso destes compostos no Brasil (FERREIRA, 1980; ALMEIDA, 1995).

HCB

As concentrações de HCB variaram de < 0,12 a 0,46 ng.g⁻¹ peso seco, o valor mais alto foi encontrado na amostra AMC-02 (FIGURA 3.20).

⁹ SCRIMSHAW *et al*, 1994; HOPE *et al*. 1997, MONTONE *et al*, 2001a e b.

HCHs

HCHs representa a soma dos isômeros α , β , γ e δ , principais componentes do produto técnico, BHC (LARINI, 1993). Entre os isômeros, o γ -HCH foi o mais freqüente entre as amostras (TABELA 3.24 e FIGURA 3.22). Das 16 amostras analisadas, 15 apresentaram concentração acima do LDM para este composto (94%). Em seqüência comparece o α -HCH em 56% das amostras, δ -HCH em 38% das amostras e β -HCH em 13% das amostras. As concentrações mais altas foram encontradas para o γ -HCH nas amostras AMC-09 (2,27 ng.g⁻¹ peso seco), AMC-14 (2,33 ng.g⁻¹ peso seco) e AMC-08 (2,26 ng.g⁻¹ peso seco). Estas três amostras referem-se a pontos localizados nas imediações da porção central da Ilha de Cananéia (FIGURAS 2.1 e 3.21). O γ -HCH é o único isômero do HCH que apresenta propriedades inseticidas, sendo vendido comercialmente como lindano com pureza de 99% em γ -HCH. ZAMBRONE (1986) aponta o BHC como o produto técnico de HCH mais difundido no Brasil. Em média, o γ -HCH é o segundo componente presente em maior proporção no BHC (LARINI, 1993). A composição e proporção do isômero gama nas misturas técnicas, pode ser uma das explicações para a sua maior abundância entre as amostras de sedimento. Este padrão de distribuição foi observado em todas as amostras de sedimentos analisadas neste estudo. As concentrações de HCHs variaram de 0,52 a 3,49 ng.g⁻¹ peso seco entre as amostras. Em ordem decrescente, as concentrações mais alta foram nas amostras AMC-08>AMC-14>AMC-09 (FIGURA 3.21). As maiores concentrações ocorreram na parte central da Ilha de Cananéia, tanto para os isômeros individuais como para HCHs.

A amostra AMC-18 apresentou valores abaixo do LDM para todos os isômeros de HCH e conseqüentemente menor concentração de HCHs (0,52 ng.g⁻¹ peso seco). Esta amostra refere-se ao ponto mais próximo da Barra de Cananéia, onde existe grande influência de águas oceânicas, favorecendo, portanto, a maior mistura e dispersão dos poluentes.

DDT

As maiores concentrações de organoclorados foram no grupo dos DDTs (TABELA 3.25). As concentrações dos compostos individuais oscilaram na faixa entre $<0,13$ e $7,81 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco (AMC-19). Os níveis de concentração expressos em ng.g^{-1} peso seco variaram de: $<0,13$ a $1,19$ (AMC-14) para o o,p'-DDE; $<0,13$ a $1,68$ (AMC-19) para o p,p'-DDE; $<0,13$ a $1,06$ (AMC-07) para o o,p'-DDD; $<0,13$ a $3,58$ (AMC-19) para o p,p'-DDD; $<0,13$ a $0,19$ (AMC-16) para o o,p'-DDT e $<0,13$ a $7,81$ (AMC-19) para o p,p'-DDT. Observa-se que os maiores níveis de concentração para os compostos de configuração p,p' foram detectados na amostra AMC-19. Este padrão sugere a existência de uma estreita relação das concentrações dos isômeros de DDT e DDD nesta amostra e a composição dos produtos técnicos destes inseticidas, já que o p,p'-DDT e o p,p'-DDD são os principais componentes do produto técnico do DDT. Outros aspectos relacionados à estrutura e propriedades dos compostos, como lipofilidade (K_{oc}) e persistência ($T_{1/2}$) no ambiente também influenciam na capacidade de retenção e tempo de residência dos compostos em determinados compartimentos.

O p,p'-DDE foi o composto dominante e esteve presente em concentração acima do LDM em 94% das amostras (TABELA 3.25). A seqüência em ordem decrescente de predominância do DDT e derivados nas amostras foi: p,p'-DDE (94%), o,p'-DDE e o,p'-DDD (88%), p,p'-DDT (69%), p,p'-DDD (63%) e o,p'-DDT (19%). Somando-se as contribuições dos isômeros o,p e p,p', a ordem de ocorrência é: DDE (91%), DDD (75%), DDT (44%). Em ambos os casos, o DDE foi a forma predominante.

O DDE é o principal produto de metabolização do DDT em organismos (LARINI, 1993) e no meio ambiente. A dehidrocloração redutora do DDT, com formação do DDE, é a mais freqüente via de decomposição microbiana em solos e sedimentos, ocorrendo sempre em condições anaeróbias. As porfirinas férricas¹⁰ catalisam a degradação do DDT em DDE nos depósitos naturais de águas e em outros meios redutores ricos em matéria orgânica (OMS, 1982).

¹⁰ Em organismos vivos, as porfirinas férricas encontram-se ligadas as moléculas de proteínas formando estruturas complexas, e após a decomposição da matéria orgânica elas são liberadas para o meio ambiente

DDTs corresponde à soma das concentrações dos isômeros o,p' e p,p' DDE, DDD e DDT. Os níveis de concentrações do DDTs variaram entre 0,78 a 14,52 ng.g⁻¹ peso seco (TABELA 3.25 e FIGURA 3.21). Para avaliar o grau de contaminação em relação ao total de DDT, os dados obtidos neste trabalho foram comparados ao valor limite de 37 ng.g⁻¹ peso seco proposto pela NOAA em 1991. Este valor foi estipulado com base em mais de 300 sítios de amostragem na costa dos Estados Unidos. Todas as amostras do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape Cananéia apresentaram valores abaixo deste valor limite de concentração. Desta maneira, pode-se considerar a região de Cananéia como pouco impactada pelo DDT.

As concentrações mais altas (ng.g⁻¹ peso seco) de DDTs foram nas amostras AMC-19 (14,52) , AMC-05 na Ilha da Casca (6,53), AMC-20 (4,45), AMC-14 (3,97), AMC-04 (3,67) e AMC-17 (3,64). A amostra AMC-19 coletada no Mar de Cananéia, corresponde ao ponto de coleta mais próximo do centro urbano de Cananéia, onde se situa a base de Pesquisa do Instituto Oceanográfico (ponto 1) e o terminal da balsa. O Mar de Cananéia (AMC-14 e AMC-19), um dos principais canais desse sistema estuarino-lagunar, é um canal estreito e raso onde a circulação é principalmente forçada pela maré (MIRANDA *et al.*, 1995). As amostras AMC-04, AMC-17 e AMC-20 estão localizadas na Baía de Trapandé, área onde ocorre a maior circulação de água na região de estudo, e no Mar de Itapetanguí. Dentro da Baía de Trapandé está localizada a Barra de Cananéia, que é a responsável pelos maiores volumes de trocas de águas oceânicas no Complexo. A maior atividade antrópica também é desenvolvida ao redor de Cananéia, principalmente no que diz respeito à navegação. De uma maneira discreta, os resultados mostram que próximos aos locais com maior número de habitantes, a concentração de DDTs no sedimento foi mais alta.

Esta observação é concordante com o histórico de uso do DDT na região, no combate aos vetores transmissores de doenças de caráter endêmico, principalmente da malária. Segundo a SUCEN/SV (1999), as formulações do DDT foram usadas na forma de rociado, aplicadas diretamente as paredes das casas. Cerca de 90% do total de DDT usado pela regional de São Vicente foi destinado à região do Vale do Ribeira.

PCBs

Dezoito congêneres de PCBs foram analisados nas amostras de sedimentos do ecossistema de Cananéia (TABELA 3.26). Os congêneres individuais estavam presentes em concentrações muito mais baixas que os isômeros do DDT e seus metabólitos, variando de $<0,17$ a $3,01 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco. A amostra AMC-02 foi a única amostra que apresentou concentração acima do LDM para todos os congêneres ($0,20$ a $1,57 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco). Já a amostra AMC-11 apresentou concentrações abaixo do LDM para maioria dos congêneres (83%). Os congêneres mais frequentes foram os pentaclorobifenilos PCB-52 (94%), PCB-110 (94%), PCB-101 (88%), PCB-87 (81%) e o nonaclorobifenilo PCB-206 (69%) (FIGURA 3.22). De uma maneira geral, os congêneres mais clorados foram mais frequentes nos sedimentos demonstrando a preferência para retenção dos compostos menos voláteis e mais lipossolúveis em sistemas aquáticos. Esta tendência é concordante com trabalhos de outros autores (De VOOGT, 1990).

A concentração de PCBs variou entre $3,26$ (AMC-11) a $10,51$ (AMC-04) ng.g^{-1} peso seco (TABELA 3.26). Para avaliar o grau de contaminação em relação aos PCBs, os dados obtidos neste trabalho foram comparados ao valor limite de 200 ng.g^{-1} em peso seco estabelecido para sedimentos superficiais proposto pela NOAA (1991) e ao valor limite proposto por MARCHAND *et al* (1990 *apud* THOMPSON *et al.*, 1999). De acordo com MARCHAND, a concentração de PCBs em locais com pouca ou nenhuma contaminação é inferior a 5 ng.g^{-1} de PCBs. Todas as amostras do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape Cananéia apresentaram valores abaixo de 200 ng.g^{-1} , sendo que 43% apresentaram valores abaixo de 5 ng.g^{-1} . Dentro deste contexto, a região de Cananéia é pouco impactada quanto a presença dos PCBs.

Embora para PCBs não exista uma tendência tão marcante quanto a observada para a distribuição dos DDTs, as concentrações mais altas foram detectadas na Baía do Trapandé e as mais baixas na porção norte do Mar de Cananéia (FIGURA 3.21).

VALOR EQUIVALENTE EM AROCLOR

As concentrações dos *aroclor*s no sedimento de Cananéia também foram baixas, apresentando-se na mesma ordem de magnitude que os demais compostos pesquisados (TABELA 3.26 e FIGURA 3.21). A-1254 apresentou valores ligeiramente superiores aos valores do A-1260. Os intervalos de concentração determinados foram 2,65 a 10,54 ng.g⁻¹ peso seco para A-1254 e 1,50 a 7,22 ng.g⁻¹ peso seco para A-1260. Os valores mínimos de A-1254 foram determinados nas amostras AMC-6 (Mar de Itapetanguí) e AMC-11 (Mar de Cananéia) e para A-1260 na amostra AMC-11 (Mar de Cananéia). Os valores máximos de A-1254 e A-1260 foram determinados nas amostras AMC-08 (Mar de Cananéia) e AMC-16 (Mar de Cananéia), respectivamente. Embora a diferença não seja grande, tais valores sugerem uma maior contribuição do A-1254 nos sedimentos de Cananéia. Este fato confirma a tendência observada para a distribuição dos congêneres entre as amostras, já que o A-1254 tem predomínio de congêneres com grau médio de cloração, como tetra- e hexaclorofenilos. Os PCB-52, PCB-110, PCB-101 e PCB-87 que foram os mais frequentes nas amostras, estão entre os congêneres que mais contribuem em peso na composição do A-1254. As concentrações de A-1254 e A-1260 nas amostras foram homogêneas. A média geométrica e o intervalo de confiança entre as amostras foram de $6,03 \pm 1,21$ ng.g⁻¹ peso seco e $3,66 \pm 0,86$ ng.g⁻¹ peso seco, respectivamente. Embora os intervalos de confiança para A-1254 tenha sido maior que o valor para A-1260, não há diferença significativa (95% de confiança) entre as variâncias obtidas, ou seja, os desvios são estatisticamente semelhantes.

TABELA 3.25: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de DDTs nas amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril de 1998).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)															
	AMC-02	AMC-04	AMC-05	AMC-06	AMC-07	AMC-08	AMC-09	AMC-11	AMC-13	AMC-14	AMC-15	AMC-16	AMC-17	AMC-18	AMC-19	AMC-20
o,p'-DDE	0,65	0,73	0,36	0,44	0,74	1,05	0,85	<0,13	<0,13	1,19	0,27	1,09	1,04	0,29	0,41	0,99
p,p'-DDE	0,74	0,69	1,18	0,38	0,24	0,80	0,56	<0,13	0,20	0,62	<0,13	0,64	0,44	0,18	1,68	0,67
o,p'-DDD	0,47	0,65	0,71	0,43	1,06	0,51	0,15	<0,13	<0,13	0,48	0,22	0,85	0,67	0,26	0,91	0,85
p,p'-DDD	0,32	0,32	1,31	0,17	0,46	0,39	<0,13	<0,13	0,17	<0,13	<0,13	0,51	<0,13	0,18	3,58	<0,13
o,p'-DDT	<0,13	<0,13	0,14	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	0,19	<0,13	0,16	<0,13	<0,13
p,p'-DDT	0,76	1,14	2,83	0,30	<0,13	<0,13	0,60	<0,13	0,21	1,41	0,24	<0,13	1,23	<0,13	7,81	1,68
DDTs	3,07	3,67	6,53	1,85	2,75	3,01	2,43	0,78	0,96	3,97	1,12	3,41	3,64	1,20	14,52	4,45
AMPLITUDE	<0,13-0,76	0,13-1,14	0,14-2,83	0,13-0,44	<0,13-1,06	<0,13-1,05	0,13-0,85	<0,13	<0,13-0,21	0,12-1,41	<0,13-0,27	<0,13-1,09	<0,13-1,23	<0,13-0,29	<0,13-7,81	0,12-1,68
DESVIO	0,25	0,35	0,96	0,13	0,37	0,37	0,31	-	0,04	0,54	0,06	0,37	0,46	0,06	2,92	0,59
PADRÃO	DDTs = o,p'-DDE + p,p'-DDE + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT															

TABELA 3.26: Concentração (ng.g⁻¹ peso seco) dos congêneres de PCBs selecionados nas amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril de 1998).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ peso seco)															
	AMC-02	AMC-04	AMC-05	AMC-06	AMC-07	AMC-08	AMC-09	AMC-11	AMC-13	AMC-14	AMC-15	AMC-16	AMC-17	AMC-18	AMC-19	AMC-20
PCB-8	1,31	1,84	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,33	<0,17
PCB-18	0,46	0,22	<0,17	0,30	<0,17	<0,17	0,57	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,21	<0,17	<0,17	0,14
PCB-29	0,37	0,42	0,16	0,40	0,57	1,04	0,55	<0,17	<0,17	1,02	<0,17	0,54	0,84	<0,17	<0,17	0,34
PCB-52	0,90	0,87	0,44	0,49	0,83	0,94	0,87	0,43	<0,17	0,20	0,18	0,56	0,61	0,18	0,32	0,63
PCB-44	0,45	0,32	<0,17	<0,17	0,26	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-66	0,84	0,92	0,48	0,52	0,88	1,01	0,76	0,32	0,31	0,69	0,31	0,84	0,93	0,37	0,59	0,94
PCB-87	0,61	0,62	0,43	<0,17	0,63	0,61	<0,17	0,20	<0,17	0,54	0,38	0,89	0,82	0,31	0,54	0,96
PCB-101	0,58	0,58	0,24	0,22	0,44	0,57	0,36	<0,17	0,11	0,41	0,18	0,42	0,43	0,32	0,19	0,47
PCB-105	0,20	<0,17	<0,17	<0,17	0,30	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,25	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-110	0,46	0,72	0,43	0,43	0,77	0,68	0,58	0,25	0,28	0,58	0,15	0,55	0,54	0,58	0,43	0,65
PCB-118	0,26	0,61	<0,17	<0,17	0,33	0,39	<0,17	<0,17	0,35	0,49	0,25	0,29	<0,17	0,37	<0,17	0,65
PCB-128	0,45	<0,17	0,31	<0,17	0,66	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,12	<0,17	0,20	1,17	0,22	0,38	0,74
PCB-153	1,57	2,16	<0,17	<0,17	1,55	2,83	<0,17	<0,17	0,34	<0,17	1,93	3,01	<0,17	0,11	<0,17	<0,17
PCB-138	0,35	0,25	0,19	<0,17	0,54	<0,17	<0,17	<0,17	0,13	0,38	<0,17	0,45	0,35	<0,17	2,28	0,13
PCB-180	0,22	<0,17	0,65	<0,17	0,47	<0,17	0,54	<0,17	0,14	<0,17	<0,17	<0,17	0,41	0,28	0,21	<0,17
PCB-187	0,30	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,16	<0,17	<0,17
PCB-195	0,58	0,89	0,20	<0,17	0,19	<0,17	<0,17	<0,17	0,56	0,34	0,30	0,14	0,46	<0,17	0,11	0,30
PCB-206	0,21	0,32	0,43	<0,17	0,25	<0,17	0,53	<0,17	<0,17	1,09	0,20	0,50	<0,17	0,20	0,62	0,55
PCBs	9,27	10,51	4,69	3,89	8,30	8,76	5,70	3,26	3,74	6,41	5,11	8,69	7,03	3,99	6,66	6,64
MÉDIA	0,55±0,16	0,62±0,24	0,28±0,06	0,23±0,05	0,49±0,15	0,52±0,28	0,34±0,09	0,19±0,03	0,22±0,04	0,38±0,12	0,30±0,18	0,51±0,29	0,41±0,13	0,23±0,05	0,39±0,21	0,39±0,11
(μ=X± tsd/√n)																
AMPLITUDE	0,20-1,57	<0,17-2,16	<0,17-0,65	<0,17-0,49	<0,17-1,55	<0,17-2,83	0,17-0,87	0,17-0,43	<0,17-0,56	<0,17-1,09	<0,17-1,93	<0,17-3,01	<0,17-1,17	<0,17-0,58	<0,17-2,28	<0,17-0,96
DESVIO PADRÃO	0,38	0,58	0,15	0,11	0,35	0,66	0,22	0,06	0,11	0,29	0,42	0,68	0,30	0,11	0,51	0,26
A-1254	8,04	9,91	3,53	3,12	8,66	10,54	4,24	2,65	2,82	4,73	5,54	10,52	5,26	3,57	6,98	6,30
A-1260	4,73	5,93	2,39	1,50	5,39	6,57	2,15	1,50	2,12	2,43	4,73	7,22	2,22	2,04	5,29	2,35

FIGURA 3.20: Distribuição dos níveis de concentração de HCB, Mirex, Aldrin, Dieldrin e Endrin (ng.g^{-1} peso seco) no sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/1998). AMC igual a pontos de coleta em Cananéia

FIGURA 3.21: Distribuição dos níveis de concentração de HCHs, DDTs, PCBs e Aroclors (ng.g^{-1} peso seco) no sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/1998). AMC igual a pontos de coleta em Cananéia.

FIGURA 3.22.: Ocorrência dos pesticidas organoclorados nas amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/1998).

3.3.1.2 BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE

As concentrações individuais dos analitos, as concentrações totais e as médias calculadas para cada amostra estão representadas nas TABELAS 3.27 a 3.30. O tratamento estatístico dos dados foi realizado a 95 % de confiança sendo os valores determinados abaixo do LDM adotados como igual ao LDM¹¹.

CICLODIENOS

Entre os ciclodienos, o Aldrin ocorreu em concentrações mais altas (TABELA 3.27). As concentrações no sedimento superficial expressas em ng.g^{-1} peso seco variaram de: <0,16 a 11,89 para Aldrin; <0,13 a 0,07 para Dieldrin e <0,14 a 0,68 para Endrin. Os valores máximos para os compostos Aldrin, Dieldrin e Endrin foram detectados nas amostras AMS-12, AMS-14 e AMS-07 respectivamente. Especialmente no caso do Aldrin, verifica-se que as amostras referentes aos valores de concentração mais elevados (FIGURAS 2.2 e 3.23), estão localizadas no Estuário de Santos (pontos 12, 11, 8 e 10). O ponto 12, localiza-se no Canal da COSIPA. Os pontos 10 e 11, localizados no Canal de Piaçaguera, região onde deságuam entre outros os Rios Cubatão e Cascalho. O Rio Jurubatuba deságua no largo de Santa Rita (ponto 8) próximo a Ilha Barnabé. Os compostos Dieldrin e Endrin, foram detectados em concentração abaixo de 1 ng.g^{-1} peso seco, em todas as amostras.

Assim como ocorreu em Cananéia, em Santos o Aldrin foi o mais freqüente entre os ciclodienos (TABELA 3.33 e FIGURA 3.24), esteve presente em concentrações acima do LDM em 66% das amostras analisadas. Em seguida o Endrin (33%) e por último o Dieldrin (5%). Esta mesma ordem de freqüência foi observada em Cananéia.

HCB

As concentrações de HCB variaram de <0,12 a 20 ng.g^{-1} peso seco, tendo sido encontrado acima do LDM em 52% das amostras. Assim como para o Aldrin, o valor máximo de HCB ($20,0 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco) foi encontrado no

Canal da COSIPA (AMS-12). Valores significativos também foram detectados no Canal de Piaçaguera (AMS-10) e Largo da Pompeba (AMS-13). O ponto 13, no Largo da Pompeba é uma região muito afetada pelos lixões de Santos (Alemoa) e de São Vicente (Sambaiatuba), localizado a montante do curso d'água (TABELA 3.27 e FIGURA 3.23). Também no Largo da Pompeba deságuam os Rios Mariana e Santana, que tem com efluentes os Rios Branco e Queiroz.

De acordo com LAMPARELLI *et al.* (2001), o risco potencial da poluição por organoclorados nesta região é causado, em grande parte, pelo armazenamento provisório de grandes quantidades de resíduos tóxicos na estação de espera localizada no Km 67, no Bairro Quarentenário em São Vicente, e próximo a Usina Química de Cubatão na margem esquerda do Rio Perequê.

Poluentes, incluindo o HCB, estão presentes em locais contaminados pelos resíduos industriais gerados pela Rhodia, como no lixão de Pilões e na região do Parque Ecológico do Perequê. Um fato agravante é que o lixão de Pilões, contaminado com esses resíduos, localiza-se bem próximo da principal captação de água da Baixada Santista. A contaminação atinge as águas subterrâneas dos locais contaminados e os efluentes das estações de tratamento destas águas para remediações das áreas contaminadas (LAMPARELLI *et al.*, 2001).

Por ordem do Ministério Público, desde 1993, a Rhodia teve suas atividades suspensas na região da Baixada Santista, por ter causado contaminação do ambiente por organoclorados, dentre eles o HCB. Desde então, a imprensa local divulga com frequência o caso da Rhodia. Além das margens do Rio Perequê, são apontados como depósitos de resíduos tóxicos o Bairro do Quarentenário, em São Vicente e o Sítio do Coca, em Itanhaém. A estação de espera é um aterro provisório de lixo tóxico produzido pela Rhodia, projetado com uma capacidade para 12 mil toneladas de lixo, mas que já existe a nove anos e atualmente com cerca de 30 mil toneladas de produtos (Jornal A TRIBUNA DE SANTOS, 2002 a, b, c).

Um aspecto importante da contaminação por HCB detectada nos Estuários de Santos e São Vicente e principalmente no Canal da COSIPA,

¹¹ SCRIMSHAW *et al.*, 1994; HOPE *et al.* 1997, MONTONE *et al.*, 2001a e b.

relaciona-se ao fato do Rio Perequê ser um dos efluentes do Rio Cubatão, que por sua vez deságua nas imediações do ponto 10 (Canal de Piaçaguera).

HCHs

Os níveis de concentração dos HCHs foram mais baixos do que os níveis de concentração dos DDTs e PCBs. Os intervalos de concentração (ng.g^{-1} peso seco) variaram de <LDM a 0,67 para o α -HCH, <LDM a 1,35 para γ -HCH e <LDM a 0,50 para o δ -HCH.

Os isômeros α -HCH e γ -HCH foram identificados e quantificados na maioria das amostras. O β -HCH, único isômero que não foi quantificado entre as amostras e o δ -HCH que foi quantificado apenas em uma amostra. Entre os isômeros detectados, as concentrações mais altas foram determinadas para o γ -HCH (lindano). Todas as amostras em que o α -HCH foi detectado localizam-se no Estuário de Santos e São Vicente. Os valores máximos de γ -HCH foram encontrados no Estuário de Santos e São Vicente e os valores mínimos se distribuem entre as amostras da Baía de Santos. Nenhum isômero foi quantificado nas amostras dos pontos 17, 18 e 21 da região do Morro da Barra e da Baía de Santos.

A FIGURA 3.24 apresenta a ocorrência dos isômeros nas amostras. Verifica-se o nítido predomínio do γ -HCH com 86%, seguida do α -HCH com 38% e δ -HCH com apenas 5%. O padrão de distribuição dos isômeros de HCH é compatível com as formulações do lindano (γ -HCH), embora dados históricos apontem o BHC (HCH técnico), como sendo a mistura técnica que foi mais empregada no Brasil.

Os sedimentos da Baixada Santista não apresentam forte contaminação por HCHs. O intervalo de concentração dos HCHs variou de 0,52 a 2,27 ng.g^{-1} peso seco, bem inferior aos valores obtidos para os DDTs, HCB e PCBs. As concentrações máximas ocorreram no Estuário de Santos e São Vicente e os mínimos na Baía de Santos (FIGURA 3.23). Os valores obtidos neste trabalho são comparáveis aos valores reportados por HONG *et al.* (1995) para a região de *Victoria Harbour* em Hong Kong.

O HCH técnico foi amplamente utilizado no Brasil, principalmente nas culturas de café. Em São Paulo, o seu uso possibilitou o ressurgimento deste cultivo, muito afetado pela chamada broca do café. Com o passar do tempo houve uma diminuição do uso de HCH, devido ao surgimento de outros produtos (MARICONI, 1971). Desde 1985, o uso de pesticidas organoclorados¹² está proibido para fins agropecuários no Brasil, portanto não existe uso autorizado do HCH, nas regiões de estudo, após esta data.

Outros fatores como a persistência de cada organoclorado analisado contribuem para diferenças entre os valores encontrados. A baixa concentração de HCH no sedimento, por exemplo, em relação ao DDT pode ser atribuída a rápida taxa de degradação do HCH (NHAN *et al.*, 2001). Entre os Compostos Orgânicos Persistentes (POPs), o HCH é um dos menos persistentes no ambiente. Em relação ao DDT, a sua persistência em solos é 5 vezes mais baixa, possui também baixo coeficiente de partição água-octanol ($\log K_{ow}$ 3,6 a 3,8), sendo menos lipofílico. Além disto, a solubilidade em água do HCH é muito superior a do DDT (HORNSBY *et al.*, 1995; VERCHUREN *et al.*, 2001).

DDTs

As concentrações dos isômeros do DDT e seus metabólitos variaram de <0,13 a 10,77 ng.g⁻¹ em peso seco, sendo o valor máximo detectado na amostra no Canal da COSIPA (12) (TABELA 3.29). As concentrações expressas em ng.g⁻¹ em peso seco foram: <0,13 a 4,75 para o o,p'-DDE; <0,13 a 3,61 para p,p'-DDE; 0,13 a 4,17 para o o,p'-DDD; <0,13 a 1,21 para p,p'-DDD; <0,13 a 10,77 para o,p'-DDT e 0,13 a 1,78 para o p,p'-DDT. As concentrações mais altas, para os isômeros individuais, foram detectados nas amostras do emissário submarino da Baía de Santos (o,p'-DDE e p,p'-DDE) no Canal da COSIPA (o,p'-DDD e o,p'-DDT) no Largo da Pompemba (p,p'-DDT) e no Canal do Porto de Santos (p,p'-DDD).

Nenhum dos DDTs apresentou concentrações mensuráveis nas amostras AMS-17, AMS-18 e AMS-21, localizadas na Baía de Santos, próximo ao Morro do Munduba e Morro de Itapu.

¹² O herbicida 2,4 D,(2,4 diclorofenoxiacético) tem uso autorizado.

Tal como observado para as amostras de Cananéia, o p,p'-DDE foi o composto mais freqüente entre os DDTs, (TABELA 3.33 e FIGURA 3.24). Concentrações acima do LDM estavam presentes em 81% das amostras e o menos freqüente foi o o,p'-DDT (14%). A ordem de ocorrência dos DDTs é: p,p'-DDE > p,p'-DDD > o,p'-DDE > p,p'-DDT > op'-DDD > o,p'- DDT. Somando-se as contribuições dos isômeros o,p e p,p', o DDE é o mais freqüente (62%); em sequência, o DDT (24%) e por último o DDD (14%). Sendo assim, as considerações quanto ao predomínio do p,p'-DDE já abordadas em Cananéia item 3.3.1.1 são válidas também em Santos. O predomínio do DDE deve-se ao fato de ser esse composto o principal produto de metabolização do DDT no meio ambiente.

O total de DDTs nos sedimentos superficiais de Santos variou entre 0,78 a 18,27 ng.g⁻¹ em peso seco (TABELA 3.29 e FIGURA 3.23). Todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do valor limite de 37 ng.g⁻¹ peso seco proposto pelo NOAA (1991). Em ordem decrescente os maiores níveis de concentração do DDTs (ng.g⁻¹ peso seco) foram determinados nas amostras: AMS-12 (18,27), AMS-02 (10,62), AMS-08 (7,96), AMS-10 (5,58) e AMS-11 (5,11). Os valores máximos de concentração foram observados no Estuário de Santos (pontos 8, 10, 11 e 12) e no emissário submarino da Baía de Santos (ponto 02). No estuário, estes pontos localizam-se no Largo de Santa Rita (AMS-08), nas imediações do Rio Cubatão (AMS-10 e AMS-11) e no Canal da COSIPA (AMS-12). As concentrações mais baixas foram determinadas nos pontos localizados na Baía de Santos, próximos a uma região conhecida como Morro da Munduba ou Batalhão (AMS-03, AMS-17, AMS-18). As amostras referentes a estes pontos apresentaram concentração abaixo do LDM para todos os compostos do grupo do DDT.

PCBs

Vinte e quatro congêneres de PCBs foram analisados nas amostras de sedimento de Santos (TABELA 3.30). As concentrações dos PCBs foram mais elevadas que dos pesticidas organoclorados. Os congêneres individuais apresentaram concentração de <0,17 a 43,71 ng.g⁻¹ em peso seco. As amostras com menor ocorrência de congêneres (pontos 01, 17 e 18),

localizam-se na Baía de Santos. A AMS-17 foi a única amostra a apresentar concentrações menores que o LDM para todos os congêneres quantificados, e na AMS-18, apenas um congênere apresentou concentração maior que o LDM (PCB-153). Ambas as amostras, localizam-se nas proximidades da região do Morro do Munduba. O restante das amostras, apresentaram entre 10 a 22 congêneres. O maior número de congêneres foi detectado na amostra AMS-08, no Largo de Santa Rita, onde 92% dos congêneres analisados estiveram presentes em concentrações acima do LDM. Em seguida, as amostras dos pontos 02, 07, 10, 12 com 83% e o ponto 11 com 75%. A ocorrência dos congêneres foi maior entre as amostras da região do emissário submarino e no Estuário de Santos, mais precisamente no Largo da Santa Rita, Canal do Porto, Canal de Piaçaguera e Canal da COSIPA.

O PCB-110 (heptaclorobifenilo) e o PCB-153 (hexaclorobifenilo) foram os congêneres de maior ocorrência entre as amostras, tendo sido detectados em concentrações acima do LDM em 90% das amostras analisadas. Outros congêneres como os PCB-52 (tetraclorobifenilo), PCB-101 (pentaclorobifenilo) e PCB-138 e PCB-149 (hexaclorobifenilos) ocorreram em 81 a 86% das amostras. Tal como em Cananéia, em Santos-São Vicente também observa-se o mesmo padrão de acúmulo dos PCBs mais clorados no sedimentos superficiais, principalmente os penta- e hexaclorobifenilos (FIGURA 3.24).

Os PCBs que ocorrem com menos frequência estão nos extremos inferiores e superiores quanto ao número de cloros: PCB-29 (triclorobifenilo), PCB-49 (tetraclorobifenilo), PCB-195 (octaclorobifenilo) e PCB-183 (heptaclorobifenilo).

A concentração de PCBs no sedimento de Santos foi a mais elevada dentre todos os compostos pesquisados (TABELA 3.30 e FIGURA 3.23), variando de 4,08 (AMS-17) a 133,42 ng.g^{-1} peso seco (AMS-02). Todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do valor limite de 200 ng.g^{-1} peso seco para PCBs proposto pela NOAA (1991), mas apenas 14% apresentaram valores abaixo de 5 ng.g^{-1} peso seco, proposto por MARCHAND *et al* (1990 *apud* THOMPSON *et al.*, 1999). para locais com pouca ou nenhuma contaminação.

Os valores mais elevados de PCBs (ng.g^{-1} peso seco) foram nas amostras AMS-02 (133,42), AMS-12 (128,08), AMS-08 (74,46), AMS-11 (54,39)

e AMS-10 (33,80) correspondendo às regiões do Emissário Submarino da Baía de Santos, do Canal da COSIPA, do Largo de Santa Rita e do Canal de Piaçaguera. As concentrações (ng.g^{-1} peso seco) mais baixas ocorreram nas amostras dos pontos 17 (4,08), 18 (4,10) e 01 (4,34), próximos a região do Morro do Munduba e Morro da Barra, localizados na Baía de Santos.

A contaminação dos sedimentos por PCBs é mais significativa na região do emissário submarino, na região do Estuário de Santos e nos locais mais próximos às indústrias, pontos 10, 11 e 12.

De acordo com LAMPARELLI *et al.* (2001), a área do emissário submarino apresenta sedimento contaminado dragado do estuário. A presença de PCBs nesta e em outras áreas pode estar associada também a esta fonte.

Assim como para o DDTs, os níveis de PCBs mais baixos foram observados dentro da Baía de Santos. A região próxima ao Morro do Manduba apresenta condições mais favoráveis para a dispersão dos poluentes devido à maior hidrodinâmica e maior influência de águas oceânicas. A região do Canal de Santos possui baixa energia hidrodinâmica, ou seja as correntes de fundo são relativamente fracas o que favorece o acúmulo dos poluentes nos sedimentos locais.

EQUIVALENTES EM AROCLOR

As concentrações (ng.g^{-1} peso seco) do A-1254 variaram de 2,25 (AMS-17 e AMS-18) até 152,25 (AMS-02) e do A-1260 variaram de 1,75 (AMS-17 e AMS-18) até 78,25 (AMS-02). Os valores máximos de A-1254 ocorreram nas imediações do emissário submarino (153,57 ng.g^{-1} peso seco), Largo de Santa Rita (74,53 ng.g^{-1} peso seco), Canal de Piaçaguera (50,63 ng.g^{-1} peso seco) e no Largo da Pompeba (54,92 ng.g^{-1} peso seco). Semelhantemente, A-1260, os valores mais significativos foram detectados no emissário submarino, Canal de Piaçaguera (52,51 ng.g^{-1} peso seco), Largo de Santos (50,91) e Canal da COSIPA (38,59 ng.g^{-1} peso seco). As concentrações mais baixas para A-1254 e A-1260 foram detectados nas amostras localizadas no lado oeste da Baía de Santos, na imediações do Morro do Munduba e Morro da Barra (TABELA 3.30 e FIGURA 3.23).

FIGURA 3.23: Distribuição dos níveis de concentração de organoclorados (ng.g⁻¹ peso seco) no sedimento no Estuário e Baía de Santos e São Vicente (Janeiro e abril/1999). AMS igual a pontos de coleta em Santos e S. Vicente.

FIGURA 3.24: Ocorrência dos pesticidas organoclorados nas amostras de sedimento superficial do Estuário e Baía de Santos e São Vicente (Janeiro e abril/1999).

Nos Canais de Piaçaguera e Canéu deságuam entre outros, os Rios Cubatão e Cascalho. O complexo industrial Químico de Cubatão está localizado na bacia do Rio Cubatão, estendendo-se até o estuário. A bacia é utilizada como sistema de coleta e despejos de efluentes de várias indústrias (BOLDRINI *et al.*, 1990).

O Lixão na Alemoa, próximo ao ponto AMS-13, recebe os gerados em Santos e o lixão de Sambaiatuba, também próximo ao ponto 13, recebe os resíduos de São Vicente (CETESB, 1995). O líquido percolado flui direto para o Casqueiro que atinge os Largos do Canéu e Pompeba. Os resíduos gerados por varrição do cais, também são dispostos em uma área próxima ao terminal de Alemoa denominado "desvio do lixo". Os resíduos gerados pelos navios atracados são destinados à áreas localizadas nos Rios Diana e Jurubatuba e no Largo Pompeba (BOLDRINI *et al.*, 1990). Os Rios Diana e Jurubatuba estão localizados próximos ao Largo de Santa Rita entrada do Canal do Porto (AMS-08). Alemoa e Ilha de Barnabé (próxima ao Largo de Santa Rita) apresentam também um risco em potencial devido aos armazéns e terminais localizados nesta área.

No Canal dos Barreiros deságua o Rio Piaçabuçu e no largo do Pompeba deságuam os Rios Mariana e Santana, que tem como efluentes os Rios Branco e Queiroz. Os cursos dos Rios Branco e Mariana passam nas proximidades de áreas contaminadas com resíduos da Rhodia, no Bairro do Quarentenário.

O sistema de esgotos sanitários de Santos e S. Vicente são integrados e contribuem para o mesmo sistema de disposição oceânica, composto pela estação de pré-condicionamento da Praia José Menino e emissário submarino de Santos (SABESP, 1997).

TABELA 3.29: Concentração (ng.g⁻¹ peso seco) de DDTs nas amostras de sedimento superficial da Baía e Estuário de Santos e São Vicente (Janeiro e abril de 1999).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ peso seco)										
	AMS-01	AMS-02	AMS-03	AMS-04	AMS-05	AMS-06	AMS-07	AMS-08	AMS-09	AMS-10	AMS-11
o,p'-DDE	<0,13	4,75	<0,13	0,38	<0,13	0,30	0,70	2,13	0,81	0,70	0,87
p,p'-DDE	0,68	3,61	<0,13	0,35	<0,13	0,18	1,33	1,95	0,39	0,99	2,58
o,p'-DDD	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	1,08	<0,13	<0,13	0,99	<0,13	2,34	0,66
p,p'-DDD	<0,13	1,17	<0,13	<0,13	<0,13	0,32	1,21	0,97	0,61	0,86	0,45
o,p'-DDT	<0,13	0,82	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
p,p'-DDT	1,08	<0,13	<0,13	<0,13	0,40	0,19	0,50	1,78	<0,13	0,55	0,42
DDTs	2,28	10,62	0,78	1,26	2,00	1,25	4,00	7,96	2,21	5,58	5,11
AMPLITUDE	<0,13-1,08	<0,13-4,75	<0,13	<0,13-0,38	<0,13-1,08	<0,13-0,32	<0,13-1,33	<0,13-2,13	<0,13-0,81	<0,13-2,34	<0,13-2,58
DESVIO PADRÃO	0,41	1,94	0,00	0,12	0,38	0,08	0,52	0,76	0,29	0,75	0,88

DDTs = o,p'-DDE + p,p'-DDE + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT

Continuação da TABELA 3.29:

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ peso seco)										
	AMS-12	AMS-13	AMS-14	AMS-15	AMS-16	AMS-17	AMS-18	AMS-19	AMS-20	AMS-21	
o,p'-DDE	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	0,15	<0,13	<0,13	
p,p'-DDE	2,94	1,26	0,57	0,32	0,29	<0,13	<0,13	0,68	0,38	0,17	
o,p'-DDD	4,17	0,41	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	
p,p'-DDD	<0,13	<0,13	0,28	0,29	0,39	<0,13	<0,13	<0,13	0,18	<0,13	
o,p'-DDT	10,77	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	0,79	<0,13	<0,13	
p,p'-DDT	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	
DDTs	18,27	2,19	1,37	1,13	1,19	0,78	0,78	2,00	1,08	0,82	
AMPLITUDE	<0,13-0,77	<0,13-1,26	<0,13-0,57	<0,13-0,32	<0,13-0,39	<0,13-0,13	<0,13-0,13	<0,13-0,79	<0,13-0,38	<0,13-0,17	
DESVIO	4,16	0,45	0,18	0,09	0,11	0,00	0,00	0,31	0,10	0,02	
PADRÃO											
DDTs = o,p'-DDE + p,p'-DDE + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT											

DDTs = o,p'-DDE + p,p'-DDE + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT

TABELA 3.30: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) dos congêneres de PCBs selecionados nas amostras de sedimento superficial da Baía e Estuário de Santos e São Vicente (Janeiro e abril de 1999).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)										
	AMS-01	AMS-02	AMS-03	AMS-04	AMS-05	AMS-06	AMS-07	AMS-08	AMS-09	AMS-10	AMS-11
PCB-8	<0,17	<0,17	0,20	0,28	0,46	<0,17	0,50	0,72	<0,17	<0,17	0,73
PCB-18	<0,17	0,27	<0,17	0,33	0,19	<0,17	0,53	0,84	0,30	0,65	0,06
PCB-26	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,14	2,14	6,55	2,08	2,07	<0,17
PCB-29	<0,17	<0,17	<0,17	0,28	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-44	<0,17	3,90	0,26	<0,17	<0,17	<0,17	0,22	1,37	<0,17	0,82	<0,17
PCB-49	<0,17	3,53	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	1,08	2,72	0,21	2,31	2,01
PCB-52	<0,17	7,73	0,36	0,66	0,34	0,42	1,74	3,69	0,74	2,15	1,61
PCB-66	<0,17	9,89	0,40	0,84	0,23	<0,17	0,12	4,73	<0,17	<0,17	3,48
PCB-87	<0,17	9,38	0,18	0,75	0,14	0,30	1,08	3,23	0,23	0,99	0,80
PCB-101	<0,17	14,22	0,34	1,22	0,47	0,74	1,75	6,03	0,83	2,30	4,02
PCB-105	<0,17	10,07	<0,17	0,48	<0,17	0,20	0,30	2,02	<0,17	0,42	<0,17
PCB-110	0,21	17,23	0,56	1,74	0,66	1,04	2,38	6,91	0,92	2,52	3,37
PCB-118	<0,17	12,31	0,19	0,90	0,26	0,46	0,80	4,22	0,23	0,93	0,46
PCB-128	<0,17	3,97	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	1,51	<0,17	0,53	0,41
PCB-138*	<0,17	11,56	0,42	0,87	0,38	1,24	2,40	6,14	0,58	2,22	3,76
PCB-149	<0,17	9,72	<0,17	0,84	0,34	0,83	1,83	5,99	0,39	2,69	8,14
PCB-151	<0,17	2,71	<0,17	<0,17	0,25	0,48	0,69	1,82	0,57	1,30	3,08
PCB-153	0,38	7,99	0,36	1,31	1,77	3,30	3,35	7,55	4,51	2,74	7,56
PCB-180	<0,17	1,75	<0,17	<0,17	<0,17	0,26	0,55	1,93	<0,17	1,18	3,64
PCB-183	<0,17	1,14	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,32	0,80	<0,17	0,80	1,92
PCB-187	<0,17	1,13	<0,17	<0,17	2,02	1,37	1,63	3,05	0,61	2,40	6,24
PCB-195	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	2,35	<0,17
PCB-206	<0,17	1,26	<0,17	<0,17	0,21	<0,17	0,59	0,65	<0,17	<0,17	1,15
PCBs	4,17	130,44	5,49	12,18	9,29	12,52	24,52	72,80	13,89	32,04	53,40
MÉDIA	$0,18 \pm 0,02$	$5,67 \pm 1,93$	$0,24 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,17$	$0,40 \pm 0,18$	$0,54 \pm 0,26$	$1,07 \pm 0,33$	$3,17 \pm 0,88$	$0,60 \pm 0,35$	$1,39 \pm 0,34$	$2,32 \pm 0,89$
$(\mu = \bar{X} \pm t \cdot \text{Sd} / \sqrt{n})$											
AMPLITUDE	<0,17 - 0,38	<0,17-17,23	<0,17 - 0,56	<0,17 - 1,74	0,14 - 2,02	<0,17 - 3,30	<0,17 - 3,35	<0,17 - 7,55	<0,17 - 4,51	<0,17 - 2,74	<0,17 - 8,14
DESVIO PADRÃO	0,05	5,26	0,11	0,45	0,49	0,71	0,91	2,39	0,96	0,94	2,41
A-1254	2,75	153,57	4,43	14,10	7,48	14,20	26,09	74,53	14,35	28,18	50,63
A-1260	2,18	78,36	2,62	7,50	8,72	13,16	18,60	50,91	11,44	21,42	52,51

Continuação da TABELA 3.30:

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ peso seco)										
	AMS-12	AMS-13	AMS-14	AMS-15	AMS-16	AMS-17	AMS-18	AMS-19	AMS-20	AMS-21	
PCB-8	10,14	<0,17	0,37	0,54	0,19	<0,17	<0,17	<0,17	0,33	<0,17	
PCB-18	2,13	0,20	0,41	0,49	0,55	<0,17	<0,17	<0,17	0,20	<0,17	
PCB-26	43,71	3,67	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	
PCB-29	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	1,18	
PCB-44	<0,17	<0,17	0,38	0,58	0,39	<0,17	<0,17	0,28	<0,17	0,38	
PCB-49	6,29	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	
PCB-52	1,47	0,82	0,75	1,00	0,58	<0,17	<0,17	0,54	0,21	0,42	
PCB-66	4,92	<0,17	0,72	0,90	0,49	<0,17	<0,17	0,49	1,01	0,24	
PCB-87	0,36	<0,17	0,47	0,53	0,35	<0,17	<0,17	0,83	0,16	0,13	
PCB-101	4,19	1,08	1,00	1,01	0,59	<0,17	<0,17	0,83	0,54	0,69	
PCB-105	<0,17	1,61	0,33	0,29	0,31	<0,17	<0,17	0,68	0,43	0,91	
PCB-110	7,05	1,18	1,03	1,07	0,60	<0,17	<0,17	1,15	0,34	0,48	
PCB-118	1,33	<0,17	0,58	0,58	0,42	<0,17	<0,17	1,08	0,05	0,13	
PCB-128	16,34	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,32	<0,17	
PCB-138*	6,37	0,88	1,37	3,37	1,19	<0,17	<0,17	2,67	0,28	0,97	
PCB-149	4,91	0,92	0,30	0,32	0,29	<0,17	<0,17	1,46	0,28	0,49	
PCB-151	1,72	<0,17	<0,17	<0,17	0,00	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	
PCB-153	6,56	<0,17	2,40	2,31	2,68	<0,17	0,19	4,25	0,34	3,04	
PCB-180	2,55	<0,17	<0,17	<0,17	0,20	<0,17	<0,17	0,69	0,23	0,50	
PCB-183	0,27	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	
PCB-187	<0,17	0,79	<0,17	<0,17	0,15	<0,17	<0,17	<0,17	0,15	<0,17	
PCB-195	1,77	0,66	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,12	12,62	0,45	
PCB-206	1,73	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,48	0,26	0,90	
PCBs	122,89	12,43	11,80	14,68	10,16	3,91	3,93	17,12	18,77	12,27	
MÉDIA	5,34±3,24	0,63±0,28	0,50±0,20	0,62±0,28	0,44±0,2	<0,17	<0,17	0,74±0,35	0,82±0,95	0,53±0,23	
($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$)											
AMPLITUDE	<0,17-43,71	<0,17 - 3,67	<0,17 - 2,40	<0,17 - 3,37	<0,17 - 2,68	<0,17	<0,17 - 0,19	<0,17 - 4,25	<0,17-12,65	<0,17 - 3,04	
DESVIO PADRÃO	8,92	0,55	0,53	0,77	0,55	0,00	0,00	0,96	2,58	0,63	
A-1254	54,92	9,16	13,45	17,34	11,42	2,32	2,35	21,80	3,74	10,82	
A-1260	38,59	5,45	8,81	12,18	8,69	1,80	1,83	18,18	2,33	9,34	

3.3.2 DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DOS PESTICIDAS E PCBs

As concentrações médias e seus respectivos intervalos de confiança (95% de confiança), e o percentual relativo de cada analitos entre as amostras são apresentados nas TABELA 3.31 e 3.32 (Cananéia) TABELA 3.33 e 3.34 (Santos).

TABELA 3.31: Concentração total, média e intervalo de confiança (95% de confiança) e proporção no total obtida para cada pesticida organoclorados nas amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia.

ANALITOS	(ng.g ⁻¹ peso seco)		OCORRÊNCIA NA AMOSTRA (%)	PROPORÇÃO NA AMOSTRA ^b (%)
	TOTAL NAS AMOSTRAS ^c	MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA ^a)		
HCB	2,30	0,14 (0,10 - 0,18)	25	-
Aldrin	8,20	0,51 (0,38 - 0,64)	75	-
Dieldrin	2,55	0,16 (0,04 - 0,27)	25	-
Endrin	5,75	0,36 (0,19 - 0,53)	50	-
Mirex	3,84	0,24 (0,17 - 0,31)	56	-
grupo HCHs				
a-HCH	5,36	0,34 (0,23 - 0,44)	56	16 ± 3
b-HCH	2,20	0,14 (0,13 - 0,15)	13	9 ± 2
g-HCH	20,57	1,29 (0,99 - 1,58)	94	64 ± 5
d-HCH	2,71	0,17 (0,14 - 0,20)	38	11 ± 3
grupo DDTs				
o,p'-DDE	10,37	0,65 (0,49 - 0,81)	88	23 ± 4
p,p'-DDE	9,27	0,58 (0,40 - 0,76)	94	18 ± 2
o,p'-DDD	8,47	0,53 (0,40 - 0,66)	88	18 ± 4
p,p'-DDD	8,17	0,51 (0,13 - 0,89)	63	11 ± 3
o,p'-DDT	2,19	0,14 (0,13 - 0,14)	19	6 ± 2
p,p'-DDT	18,87	1,18 (0,34 - 2,02)	69	24 ± 7

^a Intervalo de confiança calculado a 95% de confiabilidade ($\mu = X \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$), sendo valor de t de studentt (t), média da amostra (x), desvio padrão (s) e número de amostras (n).

^b Contribuição em termos de proporção de cada analito individual no total calculado entre as amostras.

^c soma das concentrações.

Os valores determinados abaixo do LDM foram incluídos no cálculo como igual ao LDM (HOPE *et al.*, 1997).

TABELA 3.32: Concentração total, média intervalo de confiança a 95% de confiança e proporção dos congêneres individuais de PCB relativo à soma das médias nas amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia.

ANALITOS	(ng.g ⁻¹ peso seco)		OCORRÊNCIA NA AMOSTRA (%)	TOTAL AMOSTRA ^b	PROPORÇÃO (%)	
	TOTAL NAS AMOSTRAS ^a	MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA ^a)			A-1254 ^c	A-1260 ^c
Diclobifenilo						
PCB-8	5,70	0,36 (0,14 - 0,57)	19	6	-	-
Triclobifenilo						
PCB-18	3,60	0,22 (0,17 - 0,28)	31	4	0,41	-
PCB-29	7,11	0,44 (0,31 - 0,58)	63	7	-	-
Tetraclobifenilo						
PCB-44	3,18	0,20 (0,16 - 0,23)	19	3	2,03	-
PCB-49						
PCB-52	8,50	0,53 (0,40 - 0,66)	94	8	5,18	0,56
Pentaclobifenilo						
PCB-87	8,03	0,50 (0,39 - 0,61)	81	7	3,78	0,77
PCB-101	5,68	0,35 (0,29 - 0,42)	88	6	7,94	5,02
PCB-105	2,96	0,18 (0,17 - 0,20)	19	3	3,83	0,07
PCB-110	8,08	0,50 (0,43 - 0,58)	94	8	5,85	1,90
PCB-118	5,00	0,31 (0,24 - 0,38)	63	5	6,39	0,57
Hexaclobifenilo						
PCB-128	5,43	0,34 (0,21 - 0,47)	50	5	2,07	1,06
PCB-138	6,09	0,38 (0,15 - 0,61)	56	6	3,20	6,13
PCB-149						
PCB-151						
PCB-153	14,86	0,93 (0,46 - 1,39)	44	15	4,26	10,80
Heptaclobifenilo						
PCB-180	4,27	0,27 (0,20 - 0,34)	44	4	0,38	7,12
PCB-183						
PCB-187	2,66	0,17 (0,14 - 0,19)	6	3	0,32	3,97
Octaclobifenilo						
PCB-194						
PCB-195	4,93	0,31 (0,21 - 0,40)	56	5	-	0,68
Nonaclobifenilo						
PCB-206	5,75	0,36 (0,25 - 0,47)	69	6	-	0,45
AROCLOR 1254	-	6,40 (5,18 - 7,62)	-	-	-	-
AROCLOR 1260	-	3,66 (2,8 - 4,52)	-	-	-	-

^a Intervalo de confiança calculado a 95% de confiabilidade ($\mu = X \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$), sendo valor de t de studentt (t), média da amostra (x), desvio padrão (s) e número de amostras (n).

^b Contribuição percentual dos congêneres individuais em relação a soma das média entre as amostras [(média CB/Σ médias CB) × 100].

^c Contribuição percentual de cada congêneres individual no misturas comerciais de Aroclors (SCHULZ *et al.*, 1989).

^d soma das concentrações.

Os valores determinados abaixo do LDM foram incluídos no cálculo como igual ao LDM (HOPE *et al.*, 1997).

TABELA 3.33: Concentração total, média e intervalo de confiança 95% de confiança e proporção no total obtida para cada pesticida organoclorados nas amostras de sedimento superficial da Baía e Estuário de Santos e São Vicente (Janeiro e abril de 1999).

ANALITOS	(ng.g ⁻¹ peso seco)			OCORRÊNCIA NA AMOSTRA (%)	PROPORÇÃO NA AMOSTRA ^b (%)
	TOTAL NAS AMOSTRAS ^c	MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA ^a)			
HCB	44,70	2,13	0,40 - 3,85	48	-
Aldrin	33,48	1,59	0,59 - 2,60	67	-
Dieldrin	0,67	0,03	0,03 - 0,04	5	-
Endrin	5,05	0,24	0,18 - 0,31	29	-
Mirex	2,73	<0,13	0,13 - 0,13	5	-
Grupo HCHs					
a-HCH	4,80	0,23	0,16 - 0,30	38	20 ± 3
b-HCH	<2,73	<0,13	-	-	14 ± 2
g-HCH	12,56	0,60	0,46 - 0,74	86	50 ± 6
d-HCH	3,10	0,15	0,12 - 0,18	5	16 ± 4
Grupo DDTs					
o,p'-DDE	12,35	0,59	0,19 - 0,99	43	16 ± 4
p,p'-DDE	19,19	0,91	0,53 - 1,30	81	27 ± 5
o,p'-DDD	11,60	0,55	0,18 - 0,92	29	15 ± 5
p,p'-DDD	8,04	0,38	0,25 - 0,52	52	16 ± 3
o,p'-DDT	14,73	0,70	<0,13 - 1,57	14	13 ± 5
p,p'-DDT	6,75	0,32	0,17 - 0,48	33	13 ± 4

^a Intervalo de confiança calculado a 95% de confiabilidade ($\mu = X \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$), sendo valor de t de studentt (t), média da amostra (x), desvio padrão (s) e número de amostras (n).

^b Contribuição em termos de proporção de cada analito individual no total calculado entre as amostras.

^c soma das concentrações.

Os valores determinados abaixo do LDM foram incluídos no cálculo como igual ao LDM (HOPE *et al.*, 1997).

TABELA 3.34: Concentração total, média (intervalo de confiança a 95% de confiança) e proporção dos congêneres individuais de PCB relativo à soma das médias nas amostras de sedimento superficial da Baía e Estuário de Santos e São Vicente (Janeiro e abril de 1999).

ANALITOS	(ng.g ⁻¹ peso seco)		OCORRÊNCIA NA AMOSTRA (%)	PROPORÇÃO (%)		
	TOTAL NAS AMOSTRAS ^d	MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA ^a)		TOTAL AMOSTRA ^b	Aroclor 1254 ^c	Aroclor 1260 ^c
Diclobifenilo						
PCB-8	16,15	0,77 (<0,17 - 1,58)	52	3	-	-
Triclobifenilo						
PCB-18	8,35	0,40 (0,23 - 0,56)	62	1	0,41	-
PCB-26	64,30	3,06 (<0,17 - 6,63)	29	10	-	-
PCB-29	4,69	0,22 (<0,17 - 0,31)	10	1	-	-
Tetraclobifenilo						
PCB-44	10,44	0,50 (0,18 - 0,81)	48	2	2,03	-
PCB-49	20,53	0,98 (0,38 - 1,57)	33	3	1,64	-
PCB-52	25,71	1,22 (0,58 - 1,87)	86	4	5,18	0,56
PCB-66	29,65	1,41 (0,50 - 2,33)	62	5	0,56	-
Pentaclobifenilo						
PCB-87	20,61	0,98 (0,21 - 1,75)	67	3	3,78	0,77
PCB-101	42,36	2,02 (0,82 - 3,22)	86	7	7,94	5,02
PCB-105	19,42	0,92 (<0,17 - 1,74)	62	3	3,83	0,07
PCB-110	50,77	2,42 (0,94 - 3,89)	90	8	5,85	1,90
PCB-118	25,60	1,22 (0,21 - 2,23)	71	4	6,39	0,57
Hexaclobifenilo						
PCB-128	25,63	1,22 (<0,17 - 2,56)	29	4	2,07	1,06
PCB-138*	47,18	2,25 (1,19 - 3,30)	86	8	3,20	6,13
PCB-149	40,41	1,92 (0,86 - 2,99)	81	7	2,21	7,83
PCB-151	14,48	0,69 (0,35 - 1,03)	43	2	1,17	3,67
PCB-153	62,94	3,00 (2,03 - 3,97)	90	11	4,26	10,80
Heptaclobifenilo						
PCB-180	15,17	0,72 (0,36 - 1,08)	52	3	0,38	7,12
PCB-183	7,79	0,37 (0,20 - 0,54)	33	1	0,17	1,76
PCB-187	21,24	1,01 (0,45 - 1,57)	43	4	0,32	3,97
Octaclobifenilo						
PCB-195	20,57	0,98 (<0,17 - 2,01)	24	3	-	0,68
Nonaclobifenilo						
PCB-206	9,27	0,44 (0,27 - 0,61)	43	2	-	0,45
AROCLOR 1254	-	25,60 (12,45 - 38,75)	-	-	-	-
AROCLOR 1260	-	17,84 (10,17 - 25,51)	-	-	-	-

^a Intervalo de confiança calculado a 95% de confiabilidade ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$), sendo valor de t de student (t), média da amostra (x), desvio padrão (s) e número de amostras (n).

^b Contribuição percentual dos congêneres individuais em relação a soma das média entre as amostras [(média CB/ Σ médias CB) $\times$ 100].

^c Contribuição percentual de cada congêneres individual no misturas comerciais de Aroclors (SHULTZ *et al.*, 1989).

^d soma das concentrações.

Os valores determinados abaixo do LDM foram incluídos no cálculo como igual ao LDM (HOPE *et al.*, 1997).

3.3.2.1 HCH

SANTOS

Observa-se o predomínio do isômero γ -HCH em quase todas as amostras da região da Baixada Santista (FIGURA 3.26). A maior proporção do δ -HCH (52%) na amostra do ponto 20, foi exceção, pois em todos os outros sítios a proporção de γ -HCH (37 a 71%) excedeu os valores de α -HCH, β -HCH e δ -HCH. Este fato pode estar relacionado a estabilidade dos isômeros, sendo o β o isômero mais estável de todos e o γ mais estável que o α e o δ . As concentrações dos quatro isômeros não foram mensuráveis nas amostras 17, 18 e 21, proporcionando resultados equilibrados com relação a abundância destes isômeros. Em princípio, os percentuais sugerem um maior uso do Lindano (γ -HCH), discordando portanto do histórico de maior uso do HCH técnico no Brasil.

Supondo-se que o HCH não é mais utilizado desde 1985, e considerando-se a baixa persistência do HCH no ambiente, é provável que a maior parte tenha sido degradado e os índices de concentração dos isômeros de HCH estejam próximos de um estado estacionário na região da Baixada Santista.

O padrão de distribuição dos isômeros, reflete as diferenças das propriedades químicas dos diferentes compostos, susceptibilidade de degradação e biotransformação, bem como a acumulação nos diversos compartimentos do ambiente. Experimentos em animais, demonstraram menor capacidade de acumulação do γ -HCH no tecido adiposo (LARINI, 1993). Esta premissa pode ser generalizada, mas devemos considerar que algumas espécies podem apresentar um padrão diferenciado de assimilação dos isômeros (MONSEY *et al.*, 2001).

FIGURA 3.25: Proporção dos isômeros de HCH nas amostras de sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/1998) em comparação à composição dos produtos técnicos BHC e Lindano.

FIGURA 3.26: Proporção dos isômeros de HCH nas amostras de sedimento do Estuário e Baía de Santos e São Vicente (Janeiro e abril/1999) em comparação a composição dos produtos técnicos BHC e Lindano.

3.3.2.2 DDT

CANANÉIA

A proporção dos isômeros do DDT e seus metabólitos apresentou uma dispersão significativa (TABELA 3.31). Neste caso, a média geométrica não seria tão representativa para a região estudada. Mesmo assim verifica-se que a média das proporções indica uma maior contribuição do isômero p,p'-DDT para o total de DDTs ($24 \pm 7\%$), seguido do o,p'-DDE ($23 \pm 4\%$) e uma menor contribuição do o,p-DDT ($6 \pm 2\%$). A maior abundância do isômero p,p'-DDT pode ser atribuída à composição do produto técnico do DDT, que tem este isômero como principal componente (FIGURA 3.27). Em condições ambientais a isomerização do o,p'-DDT para p,p'-DDT também ocorre rapidamente, diminuindo ainda mais a sua proporção em relação ao p,p'-DDT (GAGGI *et al.*, 1985).

Classificando as amostras quanto à localização, nota-se que o padrão de distribuição dos p,p'-DDT é concordante com a tendência observada para os maiores níveis de concentração do DDTs.

As amostras ao redor da Baía do Trapandé, com exceção dos pontos 6 e 18, e as amostras próximas ao centro de Cananéia (ponto 19) apresentaram as maiores proporções de p,p'-DDT ($38 \pm 10\%$), sendo que a maior proporção de p,p'-DDT ocorreu no ponto mais próximo da cidade de Cananéia. Este aspecto reforça a idéia do uso recente do DDT na região, principalmente em áreas mais povoadas. As amostras AMC-6 e AMC-18 são pontos localizados em áreas com influência de correntezas do Rio Taguari e Barra de Cananéia, respectivamente. Estes ambientes são pouco protegidos ocorrendo maior mistura das camadas de água e sedimentos. Nestas amostras as proporções entre os isômeros do DDT e seus metabólitos foram proporcionais.

Nas outras amostras não foi possível estabelecer um padrão de distribuição, embora exista um declínio nas proporções do p,p'-DDT da amostra 9 para a 7, ambas localizadas no Mar de Cubatão. As proporções entre os isômeros foram bem homogêneas para as amostras no Mar de Cananéia.

SANTOS

Tal como em Cananéia, em Santos a distribuição dos DDTs e seus metabólitos também não foi homogênea entre as amostras (TABELA 3.33 e FIGURA 3.28). Da mesma forma, a avaliação através de uma média geral não é muito representativa. No entanto, algumas considerações podem ser feitas com relação ao padrão de distribuição em Santos.

Os valores máximos de p,p'-DDE foram encontrados no largo da Pompeba (57%), Canal de Piaçaguera (51%) e Canal dos Barreiros (42%); os valores mínimos na Baía de Santos, pontos 5 (7%) e 6 (14%), e Canal da COSIPA (16%).

O valor mais alto de p,p'-DDT ocorreu na Baía de Santos (AMS-01), única amostra a apresentar uma distribuição do percentual relativo diferenciado das outras amostras. Os valores mais baixos foram nos pontos próximo do emissário submarino da Baía de Santos e Canal da COSIPA (1%), Largo da Pompeba e Canal de Piaçaguera (6%).

Tendo como referência a Baía de Santos, observa-se uma tendência de diminuição da proporção de p,p'-DDT, à medida que adentra no Estuário de Santos. Com exceção dos pontos 8 e 9, percebe-se um declínio das proporções de p,p'-DDT a partir do ponto 5, na entrada do Canal do Porto, em direção ao ponto 12, Canal da COSIPA.

No Canal do Porto, do ponto 5 ao 7, a proporção de p,p'-DDE aumenta à medida que a proporção de p,p'-DDT diminui. Isto demonstra um gradiente inverso entre a espécie precursora (p,p'-DDT) e seu principal metabólito (p,p'-DDE). O mesmo é observado no Estuário de São Vicente, onde percebe-se um gradiente do ponto 13 ao 15. As proporções de p,p'-DDT e o,p'-DDT aumentam, à medida que as proporções de p,p'-DDE e o,p'-DDE diminuem.

A existência dos gradientes nas porções do Canal do Porto de Santos e São Vicente, sugere uma contaminação mais recente por DDT na região da Baía de Santos. De uma maneira geral, as amostras apresentaram uma maior contribuição de p,p'-DDE, no Estuário de São Vicente e Santos.

FIGURA 3.27: Proporção dos isômeros de DDT e seus metabólitos nas amostras de sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguaçu e Cananéia (abril/1998) em comparação a composição do produto técnico do DDT.

FIGURA 3.28: Proporção dos isômeros de DDT e seus metabólitos nas amostras de sedimento superficial do Estuário e Baía de Santos e São Vicente (Janeiro e abril/1999) em comparação à composição do produto técnico do DDT.

3.3.2.3 PCBs

CANANÉIA

As proporções das concentrações de cada congênere individual relativa à soma das médias das concentrações de todos os congêneres estão representadas na TABELA 3.32 e FIGURA 3.29. Em termos de proporção relativa os congêneres que mais contribuíram para a concentração total foram os tetraclorobifenilos (PCB-52), pentaclorobifenilos (PCB-87, -110) e hexaclorobifenilo (PCB-153). A incidência dos tetra-, penta- e hexaclorobifenilos caracteriza uma contribuição das misturas dos A-1242, A-1254 e A-1260. Entretanto verifica-se que há uma maior influência da mistura A-1254, devido a uma maior ocorrência dos congêneres PCBs 87, 110 e 118, característicos desta mistura. A presença dos PCBs 138 e 153 pode ser atribuída tanto ao A-1254 quanto ao A-1260, embora eles sejam mais abundantes no A-1260. A presença dos PCBs 180 e 187 é característica da mistura de A-1260.

SANTOS

As proporções das concentrações de cada congênere individual relativa à soma das médias das concentrações de todos os congêneres estão representadas na TABELA 3.34 e na FIGURA 3.29. A distribuição da proporção relativa dos congêneres, nas amostras de sedimento superficial de Santos foi bem caracterizado. Nota-se uma incidência maior dos compostos tetra-, penta- e hexaclorobifenilos, principalmente os PCB-101, PCB-110 (pentaclorobifenilos), PCB-138, PCB-149 e PCB-153 (hexaclorobifenilos). Juntos, estes congêneres contribuem com 40% no total. Com exceção do PCB-26, os congêneres mais leves, com no mínimo 3 cloros na estrutura, apresentaram proporção menor que 3%. Percebe-se, também, um aumento do percentual relativo à medida que aumenta o número de cloro na estrutura, até atingir posições referentes a 5 e 6 átomos de cloro. A partir do PCB-153, os percentuais decaem.

A incidência de congêneres com menor número de cloro, ou seja, mais leves como PCB-52, PCB-18 e PCB-8, podem ser atribuídos à presença de A-1242. Entre as amostras, o percentual decaiu juntamente com o aumento do grau de cloração destes congêneres.

A presença do PCB-149, caracteriza o A-1260, onde este congênere é predominante. Os congêneres mais pesados, PCB-138, 149 e 153, também indicam a contribuição do A-1260. Embora também estejam presentes na mistura A-1254, estes congêneres predominam nas misturas de A-1260, onde o seu percentual é, em média, o dobro do valor encontrado no A-1254. A incidência em menor proporção, porém também relevante, dos PCB-87, PCB-105, PCB-110 e PCB-118 dão indícios da presença do A-1254. O PCB-101 indica contribuição tanto do A-1254 quanto do A-1260.

FIGURA 3.29: Proporção relativa dos congêneres de PCBs nas amostras de sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/1998) e do Estuário e Baía de Santos e São Vicente (Janeiro e abril/1999).

3.3.3 AVALIAÇÃO CRONOLÓGICA DA ENTRADA DE DDT NO AMBIENTE

A razão p,p' -DDT/ p,p' -DDTs tem sido utilizada para avaliação cronológica do insumo de DDT no ambiente. Desta maneira, quanto menor a razão, mais antiga a entrada do contaminante no ambiente (NHAN *et al.*, 2001, NHAN *et al.*, 1999).

Na ausência de um índice único como parâmetro, os nossos resultados da relação p,p' -DDT/ p,p' -DDTs foram comparados aos resultados obtidos por outros autores nos sedimentos. Em um estudo realizado na região de Hanoi, no Vietnã, onde NHAN *et al.* (2001) atribuíram os valores da relação p,p' -DDT/ p,p' -DDTs na faixa 0,1 a 0,15 às antigas aplicações do DDT. Em um outro

estudo, NHAN *et al.* (1999) sugerem aplicação recente para valores na faixa de 0,18 a 0,3. PHUONG *et al.* (1998) atribuíram usos recentes de DDT aos valores da ordem de 0,2 a 0,3.

No sedimento de Cananéia, as razões p,p'-DDT/p,p'-DDTs (TABELA 3.35) oscilaram entre 0,10 na amostra AMC-08 (R. Pinheiros) e 0,68 na amostra AMC-20 (Morro do Piririnha). Mais de 80% das amostras apresentaram razão com valor acima de 0,2. Os valores deste trabalho estão mais próximos dos valores reportados por NHAN *et al.*, (1999) e PHUONG *et al.*, (1998) e podem ser atribuídos ao uso recente do DDT em Cananéia. As maiores razões se encontram nos pontos ao redor da Baía do Trapandé (AMC-20, AMC-17, AMC-4 e AMC-5) e próximo de Cananéia (AMC-19, AMC-15 e AMC-14), similar à distribuição de DDTs.

Com relação ao sedimento da região de Santos, as razões p,p'-DDT/p,p'-DDTs (TABELA 3.36) variaram entre 0,03 (emissário submarino, AMS-02) a 0,61 (Canal de Santos, AMS-05). De uma maneira geral, a razão para as amostras localizadas na Baía de Santos indicam um uso recente de DDT (razão > 0,2). Com exceção dos pontos 6 e 8, todas as amostras que apresentaram razão maior que 0,2 (média de $0,36 \pm 0,08$) estão localizadas na Baía de Santos. A maioria das amostras apresentaram razão p,p'-DDT/p,p'-DDTs < 0,2 e podem ser atribuídos a antigas aplicações de DDT.

Do mesmo modo que o padrão de distribuição do percentual relativo de p,p'-DDT (3.3.2.2), a existência dos gradientes das razões p,p'-DDT/p,p'-DDTs nas porções do Canal do Porto (pontos 5 a 7), Canal de Piaçaguera (pontos 10 a 12) e Estuário de São Vicente (pontos 13 a 15), sugere também uma contaminação mais recente por DDT da região da Baía de Santos. De uma maneira geral, a razão decresce à medida que adentra no Canal do Porto e Estuário.

O principal uso do DDT no Brasil foi no combate à malária. A Superintendência de Controle de Endemias do Estado de São Paulo - Sucea é, hoje, o órgão responsável pelo controle das questões sanitárias que atingem de forma endêmica a população do Estado de São Paulo. A regional de São Vicente (Sucea/SV) responde pelos municípios da Baixada Santista, Litoral Sul

TABELA 3.35: Taxa de p,p'-DDT/p,p'-DDTs e [DDT]/[DDE] calculada para as amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino Lagunar de Iguape-Cananéia (abril/1998).

AMOSTRA	p,p'-DDT/p,p'-DDTs ^a	[DDT]/[DDE] ^b
AMC-02 Aratui Mirim	0.42	0.57
AMC-04 Foz R. do Sítio Grande	0.53	0.80
AMC-05 Ilha da Casca	0.53	1.73
AMC-06 R. Taguari	0.35	0.47
AMC-07 R. Itapitangui	0.16	0.24
AMC-08 F. do R. Pinheiros	0.10	0.13
AMC-09 Folha Larga	0.46	0.46
AMC-11 Vamiranga	0.33	0.90
AMC-13 R. Jardim	0.37	0.93
AMC-14 R. Bagaçu	0.65	0.76
AMC-15 R. da Nobrega	0.47	0.82
AMC-16 Ponta do Arrozal	0.10	0.17
AMC-17 R. Batatal	0.68	0.83
AMC-18 P. da Trincheira	0.27	0.56
AMC-19 R. Olaria	0.60	3.41
AMC-20 Morro do Piririnha	0.68	0.98

^a p,p'-DDT/p,p'-DDTs = (p,p'-DDT) / (p,p'-DDE + p,p'-DDD + p,p'-DDT)

^b DDT = o,p'-DDT + p,p'-DDT e DDE = o,p'-DDE e p,p'-DDE.

TABELA 3.36: Taxa de p,p'-DDT/p,p'-DDTs e [DDT]/[DDE] calculada para as amostras de sedimento superficial do Estuário e Baía de Santos e São Vicente (janeiro e abril/1999).

AMOSTRA	p,p'-DDT/p,p'-DDTs ^a	[DDT]/[DDE] ^b
AMS-01	0.57	1.35
AMS-02	0.03	0.10
AMS-03	0.33	0.90
AMS-04	0.21	0.32
AMS-05	0.61	1.83
AMS-06	0.27	0.60
AMS-07	0.16	0.28
AMS-08	0.38	0.42
AMS-09	0.11	0.19
AMS-10	0.23	0.36
AMS-11	0.12	0.14
AMS-12	0.04	3.19
AMS-13	0.09	0.17
AMS-14	0.13	0.33
AMS-15	0.17	0.51
AMS-16	0.16	0.56
AMS-17	0.33	0.90
AMS-18	0.33	0.90
AMS-19	0.14	1.00
AMS-20	0.19	0.46
AMS-21	0.30	0.77

^a p,p'-DDTs = p,p'-DDE + p,p'-DDD + p,p'-DDT

^b DDT = o,p'-DDT + p,p'-DDT e DDE = o,p'-DDE e p,p'-DDE.

e principalmente Vale do Ribeira, onde é mais intensiva com a aplicação do DDT (SUCEN, 1999). O vale do Ribeira é região endêmica de malária, leishmaniose e encefalite (ALMEIDA, 1995).

A última aplicação de DDT na região de Cananéia, e possivelmente nas demais regiões de coordenação da regional SV, foi em 1997. Após o término do estoque de DDT, em dezembro 1997, o produto foi substituído por piretróides (cipermitrina e deltametrina) e organofosforados (termefós) (SUCEN, 1999).

A meia vida dos organoclorados no ambiente serve de indicador da sua persistência. Experimentos com ^{14}C indicam que a taxa de meia vida ($T_{1/2}$) para o DDT em solos pode atingir valores que vão de meses até anos (WHO, 1989). Estudos mais recentes relacionam valores mais aplicáveis às condições climáticas específicas. Segundo CARVALHO *et al.* (1992 *apud* TAVARES *et al.*, 1999) a taxa de meia vida¹³ do DDT em ambiente marinho de clima tropical é de 4 anos nos sedimentos marinhos ($T_{1/2} = 1,5 \times 10^3$ dias). Valores concordantes foram relatados por KALE *et al.* (1999) em experimentos no ambiente marinho. QUENSEN *et al.* (1998) relatam valores semelhantes para a decloração do DDE a DDMU em sedimentos sob condições anaeróbias ($T_{1/2} = 6$ anos). Apesar destes valores serem determinados em condições de laboratório, estas taxas de degradação podem servir de comparação para ambientes de clima tropical, como é o caso do Brasil.

A taxa de conversão de DDT a DDE pode ser usada como um indicador cronológico da entrada do DDT no ambiente. Quanto maior a razão DDT/DDE, mais recente é a contaminação por DDT. Apesar da faixa determinada para a relação DDT/DDE (0,13 a 3,41) em Cananéia ter sido relativamente ampla, metade das amostras apresentaram razões próximas a 1 (TABELA 3.35 e FIGURA 3.30). Sendo os valores mais altos determinados nas AMC-20 (3,41), AMC-05 (1,73) e AMC-19 (0,98).

Em Santos, a faixa para a razão DDT/DDE também foi ampla, porém um pequeno percentual de amostras (33%) apresentou razões próximas ou superiores a 1. Com exceção do ponto 12, todas as amostras com razão maior ou igual a 1 estão localizadas na Baía de Santos (TABELA 3.36 e FIGURA

¹³ O valor $T_{1/2}$ corresponde ao tempo necessário para que a concentração do regente atinja metade da sua concentração inicial

3.31). As maiores razões ocorreram nas amostras do Canal da COSIPA (AMS-12) e Baía de Santos (AMS-01 e AMS-05).

FIGURA 3.30: Razão [DDT]/[DDE] para as amostras de sedimento superficial do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia, sendo [DDT]=p,p'-DDT+o,p'-DDT e [DDE] =p,p'-DDE+o,p'-DDE.

FIGURA 3.31: Razão [DDT]/[DDE] para as amostras de sedimento superficial Estuário e Baía de Santos e São Vicente, sendo [DDT]=p,p'-DDT+o,p'-DDT e [DDE] =p,p'-DDE+o,p'-DDE. AMS igual a pontos de coleta em Santos e S. Vicente.

3.3.4 FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA

A TABELA 3.37 apresenta os resultados dos teores da fração lipídica extraída (MOE) obtidos para as amostras de sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (FIGURA 3.32) e da Baía e Estuários de Santos e São Vicente (FIGURA 3.33).

TABELA 3.37: teores de fração lipídica extraída (MOE) nos sedimentos do Complexo Estuarino Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/ 1998) e no sedimento da Baía e Estuário de Santos e São Vicente (janeiro e abril/1999).

CANANÉIA		SANTOS	
AMOSTRA	MOE (%)	AMOSTRA	MOE (%)
AMC-02	9,0 E-03	AMS-01	0,02
AMC-04	0,03	AMS-02	0,10
AMC-05	0,04	AMS-03	0,01
AMC-06	0,03	AMS-04	0,04
AMC-07	0,03	AMS-05	0,04
AMC-08	0,06	AMS-06	0,05
AMC-09	0,09	AMS-07	0,07
AMC-11	0,03	AMS-08	0,08
AMC-13	6,0E-03	AMS-09	0,03
AMC-14	0,04	AMS-10	0,04
AMC-15	8,0E-03	AMS-11	0,16
AMC-16	0,04	AMS-12	0,22
AMC-17	0,01	AMS-13	0,18
AMC-18	0,01	AMS-14	4,00E-03
AMC-19	0,03	AMS-15	-
AMC-20	0,04	AMS-16	6,00E-03
		AMS-17	2,00E-03
		AMS-18	2,00E-03
		AMS-19	2,00E-03
		AMS-20	2,00E-03
		AMS-21	8,00E-03
MÉDIA ± IC ¹	3,3 ± 0,98E-02	MÉDIA ± IC ¹	5,7 ± 2,5E-02
AMPLITUDE	0,60 a 9,20E-02	AMPLITUDE	2,0E-03 a 0,22

¹ IC = intervalo de confiança da média calculado com 95% de confiança ($\mu = X \pm t \cdot s / \sqrt{n}$, sendo x a média, t o valor t-Studentt, s. desvio padrão e n o número de amostras.

A fração lipídica extraível em Cananéia variou de 0,006 a 0,092%. Os valores mínimos foram determinados nas amostras dos pontos 2, 13 e 15. Os valores máximos nos pontos 8 e 9. Em Santos a MOE variou de 0,002 (Baía de Santos) a 0,22% (Canal da COSIPA). Os valores mais baixos foram determinados na porção leste da Baía de Santos (Morro do Munduba) enquanto que os valores mais altos foram determinados nos pontos mais

próximos às indústrias (pontos 11 e 12) e às áreas sob influência do lixão na Alemoa (ponto 13) e do Emissário Submarino da Baía de Santos (ponto 2).

FIGURA 3.32: Teor de fração lipídica extraível (MOE) nas amostras de sedimentos do complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/98). AMC igual a pontos de coleta em Cananéia.

FIGURA 3.33: Teor de fração lipídica extraível (MOE) nas amostras de sedimentos do Baía e Estuário de Santos e S. Vicente (janeiro e abril/99). AMS igual a pontos de coleta em Santos e S. Vicente.

3.3.5 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A TABELA 3.38 mostra os resultados da análise granulométrica dos sedimentos do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia e da Baía e Estuários de Santos e São Vicente. Seis classes granulométricas foram identificadas segundo a classificação de Shepard a qual considera as porcentagens das classes granulométricas na classificação final do sedimento. Segundo a classificação de Folk & Ward, na qual considera o diâmetro médio das partículas para a classificação do sedimento, cinco classes foram identificadas nas amostras.

Mais de 60% das amostras do complexo de Cananéia foram classificadas como areia. Na Baía de Trapandé, com exceção das amostras AMC-17 e AMC-20, todas as amostras apresentaram predominância de areia, variando de areia a areia argilosa. Um padrão similar foi observado para as amostras Mar de Cananéia, onde houve predomínio de grãos com maior granulometria, variando de areia a argila siltica. Nota-se uma tendência para as amostras do Mar de Cubatão, indicando um enriquecimento das classes de menor granulometria (silte e argila) no sedimento da amostra 9 para amostra 7.

Cerca de 50% das amostras de sedimento da região de Santos-São Vicente foram classificadas como areia. O lado leste da Baía apresentou um padrão variando entre silte fino e areia muito fina. Os pontos referentes ao Canal do Porto apresentaram de silte fino a silte grosso. Os Largos de Santa Rita e Largo do Canéu, silte fino e os Largos da Pompeba e de S. Vicente, silte médio a areia fina.

A acumulação dos resíduos de organoclorados nos sedimentos é determinada pela natureza química dos compostos e pelas características do sedimento, como a textura e matéria orgânica. Quanto mais fino os sedimentos, maior a sua capacidade de retenção da matéria orgânica (MOE) e consequentemente, resíduos de organoclorados. O silte e a argila, que constituem a lama, apresentam maior capacidade de retenção da matéria orgânica e consequentemente dos organoclorados.

A relação entre as concentrações dos organoclorados, teor de fração lipídica extraída e textura do sedimento foi verificada através da determinação do coeficiente de correlação de PEARSON (r), apresentados na TABELAS 3.39

e 3.40. Valores de r positivos indicam uma relação direta e os valores negativos uma relação inversa entre as medidas. Os parâmetros que apresentam r igual ou superior ao valor r tabelado (95% de confiança) foram considerados significativos.

Em Cananéia, os valores de HCHs e Aldrin apresentaram correlação significativa com todos os parâmetros correlacionados, exceto grânulos. Os valores demonstraram haver relação direta entre as concentrações de HCHs e Aldrin com o sedimentos mais finos, e com a MOE.

Os sedimentos de Cananéia são constituídos em maior proporção por areias. Baixos teores de lama e MO no sedimento são características de regiões que apresentam maior hidrodinâmica, onde a movimentação das correntes de fundo mantém em suspensão as partículas mais finas.

A maioria dos compostos determinados em Santos, com exceção do Dieldrin e Endrin, apresentaram correlação significativa e positiva entre sua concentração e proporções de partículas finas e MO no sedimento. Sugerindo grande influência destes parâmetros no processo de deposição dos OCs.

As amostras localizadas nos Estuários de Santos e São Vicente (pontos 7 a 13) apresentam predominância de partículas finas no sedimento, com alto teor de lama e conseqüentemente MO. O estuário é um local de baixa energia que favorece a deposição e acúmulo do material carregados pelos rios, rico em matéria orgânica. Grande parte desta matéria orgânica é proveniente dos despejos que os rios recebem ao longo do seu curso. Por causa da baixa solubilidade em água, os pesticidas OCs e PCBs são rapidamente adsorvidos pela matéria orgânica, o que resulta em sua deposição no sedimento local.

Teoricamente a retenção de compostos lipofílicos (K_{oc} 100 a 10^5), como os organoclorados, em solos e sedimentos apresenta grande relação com o teor de matéria orgânica (HONEYCULT *et al.*, 1994). De fato, a maioria dos compostos determinados em Cananéia não apresentou correlação significativa entre concentração, MOE e textura do sedimento. Aparentemente o padrão de acúmulo do DDT e seus metabólitos nesta região não é determinado preferencialmente por parâmetros sedimentológicos. A presença do DDT neste ecossistema é determinado pelo uso recente (até 1997) e a estratégia de aplicação em pontos específicos. Não foram identificadas fontes locais de contaminação de PCBs em Cananéia. A presença destes compostos nesta

região pode ser relacionada à distribuição global, sendo a deposição atmosférica a principal rota de introdução em Cananéia.

Na região da baixada Santista o fator predominante para ocorrência dos PCBs é a introdução crônica devido a grande atividade industrial, portuária e densidade demográfica. Os efluentes gerados pelas indústrias são os grandes contribuintes para presença de PCBs na região. As atividades portuárias, os esgotos, operações com navios, operações de carga e descargas contribuem com a carga de poluição na região. O Estuário e Canal de Porto funcionam como corredores para absorção e exportação das cargas de efluentes industriais e dispersão destes poluentes.

TABELA 3.38: Análise granulométrica e classificação (Shepard) do sedimento superficial do Complexo Estuarino Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/ 1998) e da Baía e Estuário de Santos e São Vicente (janeiro e abril/1999),

CANANÉIA										SANTOS									
AMOSTRA	Percentual (%)					Desvio Padrão (fi)	Shepard (1954)	Percentual (%)					Desvio Padrão (fi)	Shepard (1954)					
	grânulos	areia	Silte	argila				grânulos	areia	silte	argila								
AMC-02	0,00	97,57	2,43	0,00		0,37	areia	4,00	85,6	3,73	6,67	2,33	areia						
AMC-04	0,00	82,07	12,55	5,38		1,68	areia	0,07	59,79	26,79	13,36	2,2	areia siltica						
AMC-05	0,43	94,99	4,58	0,00		0,47	areia	0,00	99,74	0,26	0	0,39	areia						
AMC-06	0,00	91,43	6,86	1,71		0,72	areia	0,00	83,68	13,23	3,09	1,23	areia						
AMC-07	0,00	89,69	6,87	3,44		0,94	areia	4,33	84,53	3,84	7,3	1,6	areia						
AMC-08	0,00	55,53	19,06	25,41		2,28	areia argilosa	1,92	72,83	10,1	15,15	2,74	areia argilosa						
AMC-09	0,00	11,80	41,96	46,24		1,92	argila siltica	0,00	18,48	33,48	48,04	2,02	argila siltica						
AMC-11	0,00	95,43	4,57	0,00		0,34	areia	0,00	20,75	44,43	34,43	2,12	silte argiloso						
AMC-13	0,00	98,19	0,00	1,81		0,34	areia	0,41	24,39	44,72	30,49	2,35	silte argiloso						
AMC-14	0,00	48,87	32,63	18,50		2,46	areia siltica	0,00	42,42	38,21	19,37	2,79	areia siltica						
AMC-15	0,84	90,40	7,01	1,75		0,96	areia	0,00	18,88	57,44	23,68	1,84	silte argiloso						
AMC-16	0,00	75,64	14,99	9,37		1,7	areia	0,00	23,87	49,49	26,64	1,88	silte argiloso						
AMC-17	0,00	58,00	20,00	22,00		2,26	areia argilosa	0,23	59,61	17,21	22,95	2,61	areia argilosa						
AMC-18	0,00	99,53	0,47	0,00		2,47	areia	0,05	90,64	4,08	5,23	1,12	areia						
AMC-19	1,44	89,56	7,20	1,80		0,84	areia	0,00	90,83	6,51	2,66	0,97	areia						
AMC-20	0,00	20,40	34,57	33,77		2,29	areia siltico argilosa	0,00	19,84	37,68	42,48	1,99	argila siltica						
								0,00	85,45	11,17	3,38	1,03	areia						
								0,00	82,34	7,68	9,98	1,14	areia						
								0,00	87,36	9,39	3,25	1,00	areia						
								0,00	95,13	4,6	0,27	0,81	areia						
								6,76	85,64	5,12	2,48	1,78	areia						

TABELA 3.39: Correlação de Pearson (r) entre os parâmetros sedimentológicos fração lipídica extraída e concentração de organoclorados no sedimento superficial do Complexo Estuarino Lagunar de Iguape e Cananéia (abril/ 1998).

ng.g ⁻¹ (peso seco)	MOE	grânulos	areia	silte	argila	Lama (silte+argila)
Total de PCBs	0.209	-0.133	-0.233	0.295	0.223	0.240
Total de DDTs	0.087	0.742	-0.006	0.030	-0.049	-0.012
Total de HCHs	0.689	-0.364	-0.732	0.787	0.743	0.773
Aldrin	0.674	-0.068	-0.862	0.886	0.837	0.864
Dieldrin	0.050	-0.216	0.046	-0.081	0.012	-0.031
Endrin	0.009	-0.208	0.218	-0.180	-0.230	-0.209
HCB	-0.261	-0.070	0.272	-0.282	-0.261	-0.275
A-1254	0.248	-0.050	-0.172	0.191	0.172	0.174
A-1260	0.112	0.225	0.115	-0.098	-0.106	-0.105

*Correlação significativa a 95%

TABELA 3.40: Correlação de Pearson (r) entre os parâmetros sedimentológicos, fração lipídica extraída e concentração de organoclorados no sedimento superficial da Baía e Estuário de Santos e São Vicente (janeiro e abril/1999).

ng.g ⁻¹ (peso seco)	MOE	grânulos	areia	silte	argila	Lama (silte+argila)
Total de PCBs	0,684	-0,238	-0,480	0,583	0,302	0,485
Total de DDTs	0,745	-0,210	-0,544	0,629	0,375	0,546
Total de HCHs	0,708	-0,179	-0,419	0,509	0,261	0,422
Aldrin	0,800	-0,198	-0,604	0,685	0,430	0,604
Dieldrin	-0,168	-0,098	0,205	-0,206	-0,159	-0,196
Endrin	0,063	-0,279	-0,556	0,485	0,592	0,562
HCB	0,657	-0,198	-0,443	0,492	0,337	0,447
A-1254	0,475	-0,224	-0,396	0,479	0,255	0,401
A-1260	0,567	-0,224	-0,524	0,627	0,337	0,527

*Correlação significativa a 95%

*Valores de r tabelados em ZAR (1994).

3.4 TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS

As concentrações individuais dos analitos, as concentrações totais e as médias calculadas para cada amostra estão apresentadas nas TABELAS 3.41 a 3.44. O tratamento estatístico dos dados foi realizado a 95 % de confiança sendo os valores determinados abaixo do LDM adotados como igual ao LDM¹⁴. A TABELA 3.45 apresenta resultados da análise granulométrica.

3.4.1 CONCENTRAÇÃO DOS ORGANOCLORADOS

As concentrações de HCB, Aldrin, Dieldrin, Endrin e Mirex foram próximos ao LDM (TABELA 3.41).

HCHs

As concentrações de HCH apresentam baixo grau de contaminação do sedimento mais profundo em relação aos outros POPs. Os intervalos de concentração para alguns isômeros foram próximos do LDM. Os isômeros γ -HCH e δ -HCH foram identificados e quantificados na maioria das amostras (TABELA 3.42 e FIGURA 3.34 a 3.39).

As concentrações de HCHs variou de 0,52 a 3,26 ng.g⁻¹ peso seco no testemunho P-1, de 0,68 a 2,03 ng.g⁻¹ peso seco em P-2 e de 0,81 a 7,61 ng.g⁻¹ peso seco em P-3.

Houve um enriquecimento da contaminação por HCHs nas camadas mais profundas. As concentrações mais baixas foram determinadas nas camadas superficiais (6 cm) dos três testemunhos. As concentrações mais altas ocorreram nas camadas mais profundas: 30- 36 cm, 24-30 cm e 12-18 cm para os testemunhos P-1, P-2 e P-3, respectivamente.

A maior solubilidade dos isômeros de HCH, em relação aos outros compostos é responsável pela sua maior ocorrência nas camadas mais profundas. Por serem mais solúveis os HCHs podem atingir as camadas mais

¹⁴ SCRIMSHAW *et al*, 1994; HOPE *et al*. 1997, MONTONE *et al*, 2001a e b.

profundas através da água de drenagem das marés ou chuvas. A mesma tendência foi relatada por SCRIMSHAW *et al.* (1994).

O γ -HCH foi o isômero mais frequente entre as camadas dos testemunhos (FIGURA 3.40). possivelmente devido ao seu caráter mais lipofílico, $\log K_{ow}$ 3,6 para α -HCH e 3,8 para γ -HCH DDT (HORNSBY *et al.*, 1995; VERCHUREN *et al.*, 2001).

Nossos valores de concentração dos isômeros do HCH foram semelhantes aos reportados por SCRIMSHAW *et al.* (1994) para a região do Reino Unido (0,1 a 2,2 ng.g⁻¹ peso seco).

DDTs

Em média o p,p'-DDT foi o isômero de maior ocorrência entre os testemunhos de sedimentos. Os isômeros de DDT e seus metabólitos foram detectados em concentrações próximas ao LDM. A concentração de DDTs variou de <0,78 a 2,74 no testemunho P-1, <0,78 a 3,12 no testemunho P-2 e de <0,78 a 22,19 no testemunho P-3. As concentrações mais altas foram determinadas nas camadas de 6, 36 e 12 cm (TABELA 3.43 e FIGURA 3.34 a 3.39).

A comparação entre concentrações de DDT e DDE ou DDD em testemunhos apresenta um aspecto diferente da camada superficial de sedimento. Nas camadas mais profundas do sedimento, ocorrem mudanças nas atividades microbiana e raízes de plantas, e nos processos de degradação (WINGAND *et al.*, 1997; SCRIMSHAW *et al.*, 1994).

Em ambientes anaeróbicos, a dehalogenação redutiva do DDT produzindo DDD, ocorre mais rapidamente (MOHN & TIEDJE *apud* SCRIMSHAW *et al.*, 1994). Em condições aeróbicas a degradação leva à formação do DDE (TOLOSA *et al.*, 1995; ZHANG *et al.*, 1999). Além dos processo de degradação no sedimento, acrescenta-se as contribuições da metabolização e excreção dos organismos, cujo o principal produto é o DDE.

A presença de enxofre, comum em sedimentos marinhos, pode inibir a dehalogenação dos PCBs e provavelmente de outros organoclorados (ALDER *et al.*, 1993, SCRIMSHAW *et al.*, 1994).

Nossos valores de concentração de DDTs foram inferiores aos valores reportados por ZHANG *et al.* (1999) para Estuário de Macao, China (<LDM a 79,0 ng.g⁻¹ peso seco) e semelhantes aos reportados por SCRIMSHAW *et al.* (1994) no Reino Unido (0,1 a 3,6 ng.g⁻¹ peso seco de Σ DDT, Σ DDE e Σ DDD).

PCBs

Em média os congêneres mais frequentes (FIGURA 3.40) entre os testemunhos de sedimentos foram os PCB-49 e PCB-50 (tetraclorobifenilo), PCB-101 (pentaclorobifenilo) e PCB-153 (hexaclorobifenilo).

A maior ocorrência de congêneres foi determinada no testemunho P-3 (Rio Cascalho). Este testemunho corresponde ao ponto de coleta de testemunho mais próximo às indústrias da região. O perfil dos testemunhos 1 e 2 são semelhantes quanto à distribuição da ocorrência dos congêneres.

Os congêneres que mais contribuem na distribuição do percentual relativo (FIGURA 3.41), também estão entre os mais frequentes: PCB-8 (diclorobifenilo), PCB-153 (hexaclobifenilo) e PCB-44 (tetraclobifenilo).

As concentrações de PCBs foram superiores às concentrações dos pesticidas organoclorados. A maioria dos congêneres apresentou concentração próxima ao valor de LDM, principalmente os testemunhos 1 e 2.

A concentração (ng.g⁻¹ peso seco) de PCBs variou de 3,70 a 15,30 no testemunho P-1, de 9,69 a 23,76 no testemunho P-2 e de 5,59 a 44,65 no testemunho P-3 (TABELA 3.44 e FIGURAS 3.34, 3.36 e 3.38).

Os perfis das distribuições demonstraram um enriquecimento da contaminação por PCBs nas camadas mais profundas, aproximadamente 30 cm, seguido de um decréscimo.

As concentrações mais altas foram determinadas nas camadas 12-18 cm, 18-24 cm e 24-30 cm nos testemunho 1, 2 e 3 respectivamente. Em média o pico de concentração ocorreu na profundidade entre 18 e 24 cm.

Nossos valores foram inferiores aos valores reportados por SCRIMSHAW *et al.* (1999) para a região costeira da Austrália.

O ajuste de concentração de organoclorados em função do teor de partículas finas nos sedimentos (silte+argila) apresenta um perfil semelhante a distribuição da concentração não ajustada (ng.g⁻¹ peso seco) para o

testemunho 3. No entanto, nos testemunho 1 e 2, as distribuições foram diferenciadas.

A contaminação por DDT, PCBs e Aroclor apresentaram valores, ajustados por finos, mais altos nas camadas mais rasas (12-18 cm) e mínimos nas camadas mais profundas dos testemunho 1 e 2. Os picos de concentração com ajuste de finos ocorreram nas camadas menos profundas em relação às concentrações não ajustadas.

Correlação significativa e negativa (95% de confiança) foram observadas entre a profundidade e as concentrações, ajustadas para teor de partículas finas (silte+argila), de PCBs, equivalentes em *Aroclor* e Aldrin para o testemunho P-1; de PCBs, DDTs, Dieldrin, Endrin, e *Aroclor* no testemunho 2 e de HCB, Aldrin e *Aroclor* no testemunho 3.

A deposição atmosférica é um importante padrão de dispersão e entrada dos PCBs em áreas costeiras, localizadas particularmente próximas a centros urbanos. O grau de contaminação depende da taxa de sedimentação, da proximidade da fonte e extensão e taxa de degradação (SCRIMSHAW *et al.*, 1994).

Através da taxa de sedimentação é possível estimar o histórico da entrada dos poluentes na região. A taxa de sedimentação de 0,2 a 0,5 cm.a⁻¹ foi determinada através da datação (²¹⁰Pb) do testemunho P-1. As concentrações mais altas de DDTs e PCBs foram determinadas nas profundidades de 6 cm e 12-18 cm, respectivamente e correspondem às décadas de 80 e 50 do século passado.

As concentrações destes poluentes nos testemunhos sugerem uma deposição histórica na região do Estuário de Santos, coincidindo com o maior uso em décadas passadas, no período de industrialização, ocorrido na metade do século XX e do uso dos pesticidas organoclorados na agricultura e Saúde Pública, cujo o apogeu foi nos anos 70.

As variações de concentrações nas camadas mais profundas dos testemunhos podem estar associadas a características do local de amostragem. As coletas foram realizadas na região entre marés, com vegetação de mangue em crescimento. Este procedimento foi adotado por causa das atividades de dragagem dos canais do Porto e da COSIPA e os aterramentos das margens que contornam os canais.

TABELA 3.41: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de pesticidas organoclorados nos testemunhos de sedimento dos Estuários de Santos e São Vicente (Janeiro/2001).

ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-1 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
HCB	0,44	<0,12	<0,12	0,28	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
Aldrin	0,18	0,43	0,42	<0,16	0,30	0,34	<0,16	<0,16	<0,16
Dieldrin	<0,03	<0,03	0,16	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Endrin	1,04	0,68	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Mirex	<0,13	<0,13	0,27	0,54	0,37	0,37	<0,13	<0,13	<0,13

ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-2 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
HCB	0,14	0,16	0,34	<0,12	0,77	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
Aldrin	<0,16	0,43	0,39	<0,16	0,69	0,97	0,99	0,87	1,38
Dieldrin	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Endrin	0,61	0,56	0,25	0,61	0,18	0,67	0,57	0,77	0,14
Mirex	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13

ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-3 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
HCB	14,58	21,53	<0,12	2,42	1,33	<0,12	0,49	<0,12	<0,12
Aldrin	0,87	0,74	1,83	0,49	<0,16	0,36	<0,16	<0,16	<0,16
Dieldrin	<0,03	0,21	<0,03	<0,03	0,32	<0,03	<0,03	<0,03	0,50
Endrin	1,38	<0,14	<0,14	0,61	1,08	<0,14	0,21	<0,14	<0,14
Mirex	<0,13	<0,13	<0,13	0,31	<0,13	<0,13	0,23	<0,13	0,39

TABELA 3.42: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de HCHs nos testemunhos de sedimento dos Estuários de Santos e São Vicente (Janeiro/2001).

ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-1 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
α -HCH	<0,13	0,54	<0,13	0,73	<0,13	<0,13	0,35	0,30	<0,13
β -HCH	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
γ -HCH	0,17	<0,13	2,03	0,24	<0,13	2,87	0,99	0,89	2,03
δ -HCH	0,51	1,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	0,83	0,94	<0,13
HCHs	0,94	1,93	2,29	1,22	0,52	3,26	2,30	2,26	2,42
ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-2 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
α -HCH	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	0,26	<0,13	<0,13
β -HCH	<0,13	<0,13	<0,13	0,23	0,67	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
γ -HCH	0,29	0,41	0,50	<0,13	1,09	0,68	0,77	0,76	1,22
δ -HCH	<0,13	<0,13	<0,13	0,23	<0,13	1,05	<0,13	0,73	<0,13
HCHs	0,68	0,80	0,89	0,71	2,02	1,98	1,29	1,75	1,61
ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-1 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
α -HCH	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
β -HCH	<0,13	1,70	3,37	<0,13	0,28	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
γ -HCH	0,25	0,34	2,31	1,84	2,93	2,05	2,15	0,89	0,57
δ -HCH	0,30	0,16	1,81	<0,13	0,30	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
HCHs	0,81	2,34	7,61	2,23	3,64	2,44	2,54	1,28	0,96

HCHs = α HCH + β HCH + γ HCH + δ HCH

TABELA 3.43: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de DDTs nos testemunhos de sedimento dos Estuários de Santos e São Vicente (Janeiro/2001).

ANALITOS		TESTEMUNHO P-1 (ng.g ⁻¹ peso seco)							
(Cm)	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
o,p ⁺ -DDE	0,61	1,22	<0,13	<0,13	1,41	<0,13	<0,13	<0,13	1,41
p,p ⁺ -DDE	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
o,p ⁺ -DDD	0,93	<0,13	<0,13	0,51	<0,13	<0,13	0,20	<0,13	<0,13
p,p ⁺ -DDD	0,81	0,25	<0,13	0,22	0,17	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
o,p ⁺ -DDT	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
p,p ⁺ -DDT	<0,13	0,43	0,30	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
DDTs	2,74	2,29	0,95	1,12	2,10	0,78	0,85	0,78	2,06

ANALITOS		TESTEMUNHO P-2 (ng.g ⁻¹ peso seco)							
(Cm)	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
o,p ⁺ -DDE	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
p,p ⁺ -DDE	0,14	0,38	1,26	1,30	1,49	2,19	0,68	0,36	<0,13
o,p ⁺ -DDD	<0,13	<0,13	0,22	0,35	<0,13	0,36	<0,13	<0,13	<0,13
p,p ⁺ -DDD	<0,13	<0,13	0,29	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
o,p ⁺ -DDT	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
p,p ⁺ -DDT	<0,13	<0,13	0,32	0,14	0,35	0,19	0,32	0,32	<0,13
DDTs	0,79	1,03	2,35	2,17	2,37	3,12	1,52	1,20	0,78

ANALITOS		TESTEMUNHO P-3 (ng.g ⁻¹ peso seco)							
(Cm)	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
o,p ⁺ -DDE	<0,13	1,48	<0,13	<0,13	1,59	<0,13	<0,13	0,19	<0,13
p,p ⁺ -DDE	0,18	<0,13	0,55	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
o,p ⁺ -DDD	0,97	<0,13	0,17	<0,13	0,58	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
p,p ⁺ -DDD	1,53	4,72	<0,13	<0,13	0,98	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
o,p ⁺ -DDT	0,86	10,36	<0,13	<0,13	0,42	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
p,p ⁺ -DDT	0,17	5,38	1,46	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	0,45
DDTs	3,85	22,19	2,57	0,78	3,84	0,78	0,78	0,84	1,10

DDTs = o,p'-DDE + p,p'-DDE + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT

TABELA 3.44: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de PCBs nos testemunhos de sedimento dos Estuários de Santos e São Vicente (Janeiro/2001).

ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-1 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
PCB-8	1,90	0,85	6,08	1,96	1,85	0,56	0,53	0,22	2,14
PCB-18	<0,17	<0,17	<0,17	1,40	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-26	<0,17	0,34	1,42	1,21	0,27	1,24	0,26	0,14	0,33
PCB-44	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,02	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-49	<0,17	<0,17	0,76	1,07	0,63	0,66	0,52	<0,17	<0,17
PCB-50	0,26	0,37	0,69	0,54	0,18	0,36	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-87	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-101	0,63	<0,17	1,18	1,37	0,18	<0,17	0,26	<0,17	0,22
PCB-105	<0,17	<0,17	0,33	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-110	<0,17	<0,17	0,72	0,28	<0,17	0,11	<0,17	<0,17	0,75
PCB-118	<0,17	<0,17	1,68	0,74	0,40	0,77	<0,17	<0,17	0,59
PCB-138	<0,17	<0,17	<0,17	1,34	0,64	1,42	0,16	0,24	<0,17
PCB-149	<0,17	<0,17	0,57	<0,17	0,24	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-151	<0,17	0,64	<0,17	<0,17	<0,17	0,35	0,56	0,38	1,23
PCB-153	3,58	4,64	<0,17	<0,17	<0,17	0,94	<0,17	<0,17	0,21
PCB-180	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-183	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-187	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,18	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-195	<0,17	<0,17	<0,17	0,84	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-206	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCBs	9,09	9,39	15,30	12,47	6,28	8,30	4,69	3,70	7,68

Continuação da TABELA 3.44

ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-2 (ng.g^{-1} peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
PCB-8	<0,17	<0,17	2,87	2,73	6,89	4,66	0,55	3,10	2,06
PCB-18	<0,17	<0,17	<0,17	1,79	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-26	0,62	0,36	0,47	1,73	0,70	0,37	0,15	<0,17	<0,17
PCB-44	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,35	0,33	0,60
PCB-49	2,23	0,46	0,46	1,77	1,18	0,66	0,44	0,34	0,81
PCB-50	0,35	0,41	0,39	0,91	0,49	0,67	0,77	0,79	<0,17
PCB-87	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-101	0,55	0,44	0,95	1,87	0,81	0,71	0,72	0,48	0,72
PCB-105	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-110	0,14	0,25	1,13	<0,17	0,49	0,35	<0,17	<0,17	0,40
PCB-118	0,28	0,92	0,93	0,45	0,39	0,35	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-138	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-149	<0,17	0,18	0,37	1,15	0,26	<0,17	<0,17	<0,17	0,73
PCB-151	0,57	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,42
PCB-153	5,12	6,23	6,33	8,72	7,99	7,35	4,47	5,30	5,37
PCB-180	<0,17	<0,17	0,39	<0,17	0,23	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-183	<0,17	<0,17	<0,17	0,51	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-187	<0,17	0,41	<0,17	<0,17	0,21	0,72	0,20	<0,17	0,30
PCB-195	<0,17	<0,17	<0,17	0,35	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCB-206	<0,17	<0,17	<0,17	0,40	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
PCBs	11,91	11,54	16,00	23,76	21,17	17,71	9,69	12,72	13,28

Continuação da TABELA 3.44

ANALITOS (Cm)	TESTEMUNHO P-3 (ng.g ⁻¹ peso seco)								
	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30	30-36	36-42	42-48	48-54
PCB-8	1,77	4,27	7,98	6,90	19,58	8,91	8,45	4,73	4,97
PCB-18	4,04	1,82	3,40	2,42	5,93	0,40	1,76	0,13	0,46
PCB-26	9,18	0,00	3,60	4,11	3,56	0,99	1,11	0,00	0,05
PCB-44	0,30	7,78	6,53	0,00	0,00	0,39	0,07	0,00	39,11
PCB-49	1,10	0,00	0,81	0,54	0,52	0,76	0,37	0,00	0,00
PCB-50	6,59	6,03	2,55	0,34	0,97	0,39	0,71	0,00	0,42
PCB-87	-0,06	0,00	0,09	0,37	0,13	0,21	0,21	0,00	-0,06
PCB-101	0,94	0,82	0,00	0,70	0,98	0,40	0,60	0,06	0,68
PCB-105	0,00	0,00	0,00	0,60	0,82	0,10	0,21	0,00	0,19
PCB-110	0,52	1,22	0,00	1,07	0,88	0,60	0,71	0,08	0,22
PCB-118	0,21	0,00	0,00	0,61	0,74	0,39	0,61	0,00	0,49
PCB-138	0,78	0,00	0,00	1,82	0,64	0,49	0,44	0,00	0,05
PCB-149	1,02	0,72	0,00	1,08	0,75	0,41	0,15	0,08	0,82
PCB-151	0,32	0,00	10,20	1,13	1,80	1,23	0,96	0,44	0,29
PCB-153	6,61	9,88	0,39	4,21	6,78	4,10	3,22	0,00	1,62
PCB-180	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34
PCB-183	0,00	0,00	0,00	0,08	0,11	0,00	0,10	0,00	0,07
PCB-187	0,82	0,00	0,00	0,43	0,00	0,03	0,10	0,06	0,25
PCB-195	0,00	0,00	0,00	0,11	0,47	0,09	0,08	0,00	0,43
PCB-206	0,00	0,00	0,59	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39
PCBs	34,15	32,55	36,14	26,94	44,65	19,88	19,87	5,59	50,79

FIGURA 3.34: Concentração de pesticidas organoclorados, bifênios policlorados e equivalentes em A-1254 e A-1260 (ng.g⁻¹ peso seco) no testemunho de sedimento P-1 do Estuário de Santos (janeiro/2001).

FIGURA 3.35: Gráficos ajustados da concentração de pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e equivalentes em A-1254 e A-1260 com o teor de lama (ng de OCs.g^{-1} de lama) no testemunho de sedimento P-1 do Estuário de Santos (janeiro/2001).

FIGURA 3.36: Concentração de pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e equivalentes em A-1254 e A-1260 (ng.g⁻¹ peso seco) nos testemunho de sedimento P-2 do Estuário de São Vicente (janeiro/2001).

FIGURA 3.37: Gráficos ajustados da concentração de pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e equivalentes em A-1254 e A-1260 com o teor de lama (ng de OCs.g^{-1} de lama) no testemunho de sedimento P-2 do Estuário de São Vicente (janeiro/2001).

FIGURA 3.38: Concentração de pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e equivalentes em A-1254 e A-1260 (ng.g⁻¹ peso seco) nos testemunho de sedimento P-3 do Estuário de Santos (janeiro/2001).

FIGURA 3.39: Gráficos ajustados da concentração de pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e equivalentes em A-1254 e A-1260 com o teor de lama (ng de OCs.g^{-1} de lama) em função da profundidade no testemunho de sedimento P-3 do Estuário de Santos (janeiro/2001).

FIGURA 3.40: Ocorrência dos pesticidas organoclorados e congêneres de PCBs nos testemunhos de sedimentos do Estuário de Santos e São Vicente (janeiro/2001).

FIGURA 3.41: Proporção relativa dos congêneres de PCBs nos testemunhos de sedimentos do Estuário de Santos e São Vicente (janeiro/2001).

TABELA 3.45: Análise granulométrica e classificação (Shepard) dos testemunhos de sedimentos dos Estuários de Santos e São Vicente (janeiro/2001),

TESTEMUNHO P-1						
AMOSTRA (cm)	Percentual (%)				Desvio Padrão (fi)	Shepard (1954)
	grânulos	areia	Silte	argila		
0-6	0	89,51	8,63	1,86	0,99	areia
6-12	0	67,82	28,64	3,54	1,55	areia siltica
12-18	0	60,16	34,02	5,82	1,8	areia siltica
18-24	0	70,34	25,92	3,74	1,54	areia siltica
24-30	0	66,68	29,12	4,20	1,62	areia siltica
30-36	0	70,26	26,19	3,55	1,5	areia siltica
36-42	0	74,70	22,28	3,02	1,42	areia siltica
42-48	0	72,42	23,58	4,00	1,59	areia siltica
48-54	0	71,32	24,32	4,36	1,67	areia siltica
TESTEMUNHO P-2						
AMOSTRA (cm)	Percentual (%)				Desvio Padrão (fi)	Shepard (1954)
	grânulos	areia	Silte	argila		
0-6	0	86,45	11,19	2,36	4,66	Areia
6-12	0	84,34	12,92	2,74	4,66	Areia
12-18	0	78,28	18,17	3,55	6,66	Areia
18-24	0	65,25	29,68	5,07	9,33	areia siltica
24-30	0	52,19	40,65	7,16	13,66	areia siltica
30-36	0	40,33	50,93	8,74	14,33	silte arenoso
36-42	0	47,78	43,84	8,39	11,66	areia siltica
42-48	0	62,67	32,03	5,30	11,00	areia siltica
48-54	0	66,52	28,66	4,82	9,66	areia siltica
TESTEMUNHO P-3						
AMOSTRA (cm)	Percentual (%)				Desvio Padrão (fi)	Shepard (1954)
	grânulos	areia	Silte	argila		
0-6	0	86,45	11,19	2,36	4,66	areia
0-6	0	38,99	52,24	8,77	9,00	silte arenoso
6-12	0	47,50	45,11	7,38	9,33	silte grosso
12-18	0	39,92	49,86	10,22	12,33	silte arenoso
18-24	0	32,81	57,58	9,61	12,33	silte arenoso
24-30	0	34,10	56,54	9,36	12,00	silte arenoso
30-36	0	41,50	50,23	8,27	12,66	silte arenoso
36-42	0	53,13	41,01	5,86	11,66	areia siltica
42-48	0	33,93	55,34	10,73	11,33	silte arenoso
48-54	0	36,08	52,84	11,08	11,00	silte arenoso

3.5 BIOTA

3.5.1 CONCENTRAÇÃO DOS ORGANOCLORADOS

3.5.1.1 COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE E CANANÉIA

As concentrações individuais dos analitos, as concentrações totais e as médias calculadas para cada amostra estão representadas nas TABELAS 3.46 a 3.49. O tratamento estatístico dos dados foi realizado a 95 % de confiança sendo os valores determinados abaixo do LDM adotados como igual ao LDM¹⁵.

PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Usnea sp. e *Spartina* apresentaram concentrações de HCB e Mirex abaixo do LDM. No grupo dos ciclodienos, apenas o Aldrin foi detectado na *Spartina* e o Dieldrin na *Usnea*. O γ -HCH (lindano) foi o único isômero do HCH detectado entre as amostras. Entre os DDTs, apenas o p,p'-DDT apresentou concentrações mensuráveis na *Usnea* e *Spartina* (TABELA 3.46 a 3.48, FIGURAS 3.42, 3.43 e 3.50).

PCBs

Dos 22 congêneres analisados, apenas 5 foram detectados em concentrações que variaram de 0,48 a 2,25 ng.g⁻¹ peso seco (TABELA 3.49, FIGURAS 3.42 e 3.44). Sendo eles: PCB-18 (triclorobifenilo), PCB-49, PCB-52, PCB-66 (tetraclorobifenilo) e PCB-183 (heptaclorobifenilo). As concentrações da soma dos PCBs foram próximas ao LDM para o somatório: 11,09 ng.g⁻¹ peso seco para *Usnea* sp. e 12,43 ng.g⁻¹ peso seco para *Spartina alterniflora*.

O PCB-18 (triclorobifenilos) e PCB-52 (tetraclorobifenilo) foram os mais relevantes entre as *macrophytas* analisadas no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia.

¹⁵ SCRIMSHAW *et al.*, 1994; HOPE *et al.* 1997, MONTONE *et al.*, 2001a e b.

As médias das concentrações dos congêneres ($<0,46$ a $1,35 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco) foram inferiores aos valores reportados por HOPE *et al.* (1997) para espécies de *macrophytas* do Pacífico Norte.

EQUIVALENTE EM AROCLOR

As concentrações do equivalente em A-1254 na *Usnea* sp. e *Spartina* foram superiores às concentrações de A-1260. Entre as espécies as concentrações na *Spartina* foram superiores as da *Usnea* sp (TABELAS 3.49 e FIGURA 3.44).

FIGURA 3.42: Ocorrência dos pesticidas organoclorados e PCBs nas amostras de *macrophytas* do Complexo Estuarino de Iguape e Cananéia (abril 1998 e 2000).

FIGURA 3.43: Distribuição dos níveis de concentração de HCHs, DDTs, PCBs e equivalentes em A-1254 e A-1260 (ng.g⁻¹ peso seco) nas amostras de *macrophytas* do Complexo Estuarino de Iguape e Cananéia (abril 1998 e 2000).

FIGURA 3.44: Distribuição dos níveis de concentração de HCHs, DDTs, PCBs e equivalentes em A-1254 e A-1260 (ng.g^{-1} peso seco) nas amostras de *macrophytas* do Complexo Estuarino de Iguape e Cananéia (abril 1998 e 2000).

3.5.1.2 BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE

As concentrações individuais dos analitos, as concentrações totais e as médias calculadas para cada amostra estão representadas nas TABELAS 3.46 a 3.49. O tratamento estatístico dos dados foi realizado a 95 % de confiança sendo os valores determinados abaixo do LDM adotados como igual ao LDM¹⁶. As Praias do Monumento (B-1) e Milionário (B-2) localizam-se na Baía de São Vicente e a Ilha Barnabé no estuário de Santos.

HCB e MIREX

Todas as amostras, com exceção da *Ulva fasciata* (T-1), apresentaram concentração de HCB e Mirex abaixo do LDM. (TABELA 3.46 e FIGURAS 3.45 e 3.46).

CICLODIENOS

As concentrações de Aldrin, Dieldrin e Endrin foram próximas ou abaixo do LDM na maioria das amostras. Na *Ulva fasciata* as concentrações (ng.g⁻¹ peso seco) variaram de: <0,20 a 1,63 para Aldrin; 0,34 a 0,76 para Dieldrin e <0,09 a 0,76 para Endrin. Na *G. doryphora* as concentrações (ng.g⁻¹ peso seco) variaram de: <0,20 a 12,81 para Aldrin; <0,13 a 2,23 para Dieldrin e <0,09 a 3,90 para Endrin. As concentrações mais altas de Aldrin (P. Milionário), Dieldrin (P. Milionário) e Endrin (P. Monumento) foram encontradas na espécie *G. doryphora*. A *Ulva fasciata* coletada na Ilha Barnabé, estuário de Santos, foi a única amostra em que os três ciclodienos foram quantificados (TABELA 3.46, FIGURAS 3.45 e 3.46).

Ao contrário das amostras de sedimentos, onde o Aldrin apresentou maior ocorrência, o Dieldrin foi o composto mais frequente entre as espécies de algas. Como o Dieldrin é mais solúvel em água (0,2 mg.L⁻¹) do que o Aldrin (0,027 mg.L⁻¹), ele pode ser assimilado preferencialmente pela fauna. O

¹⁶ SCRIMSHAW *et al.*, 1994; HOPE *et al.*, 1997, MONTONE *et al.*, 2001a e b.

processo de assimilação dos vegetais aquáticos ocorre provavelmente por processo passivo de partição entre água e tecido algal (HORNSBY *et al.*, 1995).

HCH

Apenas o β -HCH (<0,72 a 44,88 ng.g⁻¹ peso seco) e o γ -HCH (<0,72 a 11,46 ng.g⁻¹ peso seco) apresentaram concentrações mensuráveis entre as amostras de algas (TABELA 3.47 e FIGURA 3.47). O γ -HCH (lindano) foi o isômero de maior incidência entre as amostras (80%) (FIGURA 3.45). O β -HCH só foi encontrado entre as amostras da espécie *G.doryphora* pertencente a classe das *rodophyta*. Foi também nesta espécie que foram determinadas as concentrações mais altas no grupo do HCH, sendo o valor mais alto determinado para o β -HCH (44,88 ng.g⁻¹ peso seco). Nenhum isômero de HCH foi quantificado para a espécie *Ulva fasciata* coletada no estuário de Santos (T-1).

HCHs apresentaram os maiores níveis de concentração entre os pesticidas OCs. O intervalo de concentração de HCHs variou de <2,88 a 11,71 ng.g⁻¹ peso seco para a *Ulva fasciata*, e de <16,94 a 57,78 ng.g⁻¹ peso seco para a *G. doryphora*. Embora as concentrações de HCHs na *G. doryphora* sejam superiores aos da *Ulva*, não foi observado diferença significativa nas concentrações médias (teste-t) obtidas para cada espécie. Para ambas as espécies as concentrações mais altas foram detectadas na Praia do Monumento (B-1).

Poucos trabalhos abordam o uso de macroalgas para avaliação de OCs em ambientes marinhos. A maior aplicação é feita em rios e lagunas, ambientes com maior proliferação de algas. HCH foi o pesticida organoclorado mais freqüente entre as espécies de organismos estudadas por PÉREZ-RUZAFÁ *et al.* (2000) sendo bioacumulados principalmente pelas macroalgas. Neste mesmo estudo os autores constataram enriquecimento dos níveis de concentração dos resíduos de OCs dos compartimentos abióticos para os

bióticos no Mar Menor, uma costa lagunar com características oligotróficas¹⁷ localizada ao SE da Espanha. As concentrações mais altas foram relatadas para as algas verdes (*chlorophytas*).

MALORI *et al.* (1993) avaliaram a influência de fatores como: espécies, sazonalidade, maturação do fronde das folhas, teor de lipídios nas células, etc., no processo de acumulação de pesticidas OCs e PCBs em várias espécies de macroalgas em Veneza.

Comparando os valores de concentração obtidos para as espécies *Ulva fasciata* da região de Santos-São Vicente com outras espécie de *chloroficeas*, verificou-se que o intervalo de concentração de HCHs obtidos para *Ulva fasciata* (<2,88 a 11,71 ng.g⁻¹ peso seco) foi superior aos valores reportados por MAROLI *et al.* (1993): *Ulva rigida* ($\leq 0,1$ ng.g⁻¹ peso seco) e *enteromorpha* ($\leq 0,1$ ng.g⁻¹ peso seco); e inferior ao valores reportados por PÉREZ-RUZAFÁ *et al.* (2000): (<LD a 97,30 ng.g⁻¹ peso seco).

Comparando os valores de concentração obtidos para as espécies *G. doryphora* da região de São Vicente com outras espécies de *rodophytas* verificou-se que o intervalo de concentração de HCHs obtidos para espécies *G. doryphora* (16,94 a 57,78 ng.g⁻¹ peso seco) foi superior aos valores reportados por MAROLI *et al.* (1993): 0,1 a 6,9 ng.g⁻¹ peso seco; e inferior aos valores reportados por PÉREZ-RUZAFÁ *et al.* (2000): 1,65 a 11,65 ng.g⁻¹ peso seco.

DDTs

As concentrações dos isômeros de DDT e seus metabólitos variaram de <0,51 a 3,34 ng.g⁻¹ peso seco, sendo o valor mais alto detectado para o p,p'-DDT na *G. doryphora* (B-2) em S. Vicente (TABELA 3.48 e FIGURA 3.45 e 3.51). Com exceção da *Ulva fasciata* (T-1), as amostras apresentaram concentração igual ou abaixo do LDM para os compostos no grupo do DDT. As concentrações (ng.g⁻¹ peso seco) variaram de : <0,51 a 0,84 para o o, p'-DDE; <0,51 a 0,55 para p, p'-DDE; 0,51 a 2,61 para o o, p'-DDD; <0,51 a 1,87 para p, p'-DDD; <0,51 a 0,62 para o, p'-DDT e 0,51 a 3,34 para o p, p'-DDT.

¹⁷ Situação na qual alguns nutrientes são inadequados ou ausentes de um volume particular de uma massa de água. Água com considerável quantidade de oxigênio e limitada de nutrientes (MAGLIOCA, 1987).

Nenhum composto do grupo do DDT apresentou concentração mensurável na amostra de *Ulva fasciata* da P. do Milionário (B-2). No enquanto todos os compostos foram detectados na amostra da mesma espécie no ponto T-1.

A concentração de DDTs nas diferentes espécies de algas variou de <3,06 a 7,26 ng.g⁻¹ peso seco na *Ulva fasciata* e 4,57 a 6,21 ng.g⁻¹ peso seco na *G. doryphora*, sendo a maior concentração determinada no estuário de Santos.

Não foi observada diferença significativa entre as médias de concentração de DDTs em cada espécie, $4,39 \pm 4,20$ ng.g⁻¹ peso seco para *Ulva fasciata* e $5,39 \pm 5,20$ ng.g⁻¹ peso seco na *G. doryphora*. No entanto vale ressaltar que, o número de amostras analisadas (n=2 a 3) foi pequeno, tornando o intervalo de confiança bastante amplo, além da influência dos diferentes sítios amostrados.

O padrão de acumulação por sítios de amostragem é dada por: P. Milionário (B-2)<P. do Monumento (B-1)<Ilha Barnabé (T-1) para *Ulva fasciata* e P. do Monumento (B-1)< P. Milionário (B-2) para *G. doryphora*.

Comparando os valores de concentração obtidos para as espécies *Ulva fasciata* da região de Santos-São Vicente com outras espécie de *chlorophytas*, verificou-se que o intervalo de concentração de DDTs obtidos para *Ulva fasciata* (<3,06 a 7,26 ng.g⁻¹ peso seco) foi superior aos valores reportados por MAROLI *et al.* (1993): *Ulva rigida* (0,1 a 0,8 ng.g⁻¹ peso seco) e *enteromorpha* (0,2 ng.g⁻¹ peso seco); e inferior ao valores reportados por PÉREZ-RUZAFÁ *et al.* (2000): (<LD a 104,60 ng.g⁻¹ peso seco).

Na classe das *rodophytas*, os valores de concentração obtidos para as espécies *G. doryphora* da região de São Vicente comparados com os de outras espécies da mesma classe, verificou-se que o intervalo de concentração de DDTs obtidos neste trabalho (4,57 a 6,21 ng.g⁻¹ peso seco) foi concordante com os valores reportados por MAROLI *et al.* (1993): 0,1 a 10,6 ng.g⁻¹ peso seco; e superior aos valores reportados por PÉREZ-RUZAFÁ *et al.* (2000): <LD.

PCBs

As concentrações dos congêneres de PCBs variaram de $<0,46$ a $4,20 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco para a *Ulva fasciata* de $<0,46$ a $12,03 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco para a *G. doryphora* (TABELA 3.49). O PCB-8 (100%) foi o congênere dominante, sendo detectado em todas as amostras (FIGURA 3.45). Em seguida temos: PCB-44, -49, -101, -110, -118, -153 (40%); -18, -52, -66, -149, -151, -187 (20%). Três dos congêneres mais freqüentes integram a lista do *International Council for Exploration of Sea* (ICES). De acordo com HOPE *et al.*, (1998), os PCB-153 e PCB-187 apresentam forte tendência para bioconcentração desde dos produtores primários até os terciários, durante experimentos em campo.

PCB-26 (triclorobifenilo), PCB-87, PCB-105, (pentaclorobifenilo), PCB-128, PCB-138 (hexaclorobifenilo), PCB-194, PCB-195 (octaclorobifenilo) e PCB-206 (nonaclorobifenilo) apresentaram concentração abaixo do LDM em todas as amostras. A amostra com maior ocorrência de congêneres foi a *Ulva fasciata* coletada no estuário de Santos (T-1). Em São Vicente, ambas espécies apresentaram maior número de congêneres detectados nas amostras da P. do Monumento (B-1).

A concentração da soma dos PCBs variou de $15,83$ a $43,21 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco para a *Ulva fasciata* e de $<17,73$ a $28,04 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco para a *G. doryphora* (TABELA 3.49 e FIGURA 3.47). A tendência de concentração por sítios de amostragem é dada por: P. do Milionário (B-2) $<$ P. do Monumento (B-1) $<$ Ilha Barnabé (T-1) para a *Ulva* e P. do Milionário (B-2) $<$ P. do Monumento (B-1) para a *G. doryphora*.

A mesma distribuição foi observada para as concentrações da soma de DDTs na *Ulva* e HCHs na *G. doryphora*.

A concentração mais alta (T-1) e mais baixa (B-2) foram determinadas na mesma espécie, *Ulva fasciata*. Em São Vicente, para ambas espécies, as concentrações determinadas na P. do Monumento foi superior as da P. Milionário.

A média das concentrações dos congêneres individuais nas amostras é da mesma ordem de magnitude dos valores reportados por HOPE *et al.* (1997) para espécies de macroalgas em Midway Atoll, no Pacífico Norte.

De uma maneira geral, as concentrações de PCBs (individuais e soma) nas algas de Santos-São Vicente foram superiores em aproximadamente 20 vezes os valores reportados por MONTONE *et al.* (2001b) para algas na Antártica.

A *Ulva* (Santos-São Vicente) apresentou concentração ligeiramente superior aos valores reportados por MAROLI *et al.* (1993) para a *Ulva rigida* e *enteromorpha* (1-25 ng.g⁻¹ peso seco) da região de Veneza na Itália. Semelhantemente a *G. doryphora* (S. Vicente) apresentou concentrações superiores aos de outra espécie de *rodophyta* estudada por MAROLI *et al.* (1993).

EQUIVALENTE EM AROCLOR

O equivalente em A-1254 variou de 13,51 a 18,75 ng.g⁻¹ peso seco para a *Ulva fasciata* e de <7,54 a 16,90 ng.g⁻¹ peso seco para a *G. doryphora*; e A-1260 variou de 5,50 a 11,12 ng.g⁻¹ peso seco para a *Ulva fasciata* e de <5,28 a 20,56 ng.g⁻¹ peso seco para a *G. doryphora* (TABELA 3.49 e FIGURA 3.42).

As concentrações mais baixas foram encontradas na *G. doryphora* na P. do Milionário em S. Vicente (B-2). Os valores mais altos em equivalente a A-1254 e A-1260 foram determinados na *Ulva fasciata* (B-1) e *G. doryphora* (B-1), respectivamente. Em S. Vicente, as concentrações da P. do Monumento foram superiores as da P. do Milionário.

FIGURA 3.45.: Ocorrência dos pesticidas organoclorados e PCBs nas amostras de macroalgas de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001).

FIGURA 3.46: Distribuição dos níveis de concentração de HCB, Mirex, Aldrin, Dieldrin e Endrin (ng.g^{-1} peso seco) nas amostras de macroalgas de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001).

FIGURA 3.47: Distribuição dos níveis de concentração de HCHs, DDTs, PCBs e equivalentes em A-1254 e A-1260 (ng.g⁻¹ peso seco) nas amostras de macroalgas de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001)

TABELA 3.46 Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de HCB, Aldrin, Dieldrin, Endrin e Mirex nas amostras da biota do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (02/2001) e Santos-São Vicente (09/2000 e 01/2001).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)						
	CANANÉIA		SANTOS-SÃO VICENTE				
	<i>Usnea sp.</i>	<i>Spartina alterniflora</i>	<i>Ulva fasciata</i>			<i>Gratelonpia doryphora</i>	
	B-1	B-1	B-1	B-2	T-1	B-1	B-2
HCB	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,23	<0,10	<0,10
Aldrin	<0,20	1,08	<0,20	0,24	1,63	<0,20	12,81
Dieldrin	0,17	<0,13	0,34	0,68	0,76	<0,13	2,23
Endrin	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	0,51	3,90	<0,09
Mirex	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,70	<0,20	<0,20

TABELA 3.47: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) dos isômeros de HCH nas amostras da biota do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (02/2001) e Santos-São Vicente (09/2000 e 01/2001).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)						
	CANANÉIA		SANTOS-SÃO VICENTE				
	<i>Usnea sp.</i>	<i>Spartina alterniflora</i>	<i>Ulva fasciata</i>			<i>Gratelonpia doryphora</i>	
	B-1	B-1	B-1	B-2	T-1	B-1	B-2
a-HCH	<<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	<0,72
b-HCH	<<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	44,88	4,81
g-HCH	0,88	5,14	9,55	4,56	<0,72	11,46	10,69
d-HCH	<<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	<0,72	<0,72
HCHs	3,04	7,30	11,71	6,72	2,88	57,78	16,94
AMPLITUDE	<0,72-0,88	<0,72-5,14	<0,72-9,55	<0,72-4,56	<0,72-<0,72	<0,72-44,88	<0,72-10,69
DESVIO PADRÃO	0,08	2,21	4,41	1,92	0,00	20,91	4,72

$$\text{HCHs} = \alpha \text{ HCH} + \beta \text{ HCH} + \gamma$$

TABELA 3.48: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) de DDTs nas amostras de biota do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (02/2001) e Santos-São Vicente (09/2000 e 01/2001).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)						
	CANANÉIA		SANTOS-SÃO VICENTE				
	<i>Usnea sp.</i>	<i>Spartina alterniflora</i>	<i>Ulva fasciata</i>			<i>Gratelonpia doryphora</i>	
	B-1	B-1	B-1	B-2	T-1	B-1	B-2
o,p'-DDE	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	0,68	<0,51	0,84
p,p'-DDE	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	0,55	<0,51	<0,51
o,p'-DDD	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	2,61	<0,51	<0,51
p,p'-DDD	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	1,87	<0,51	<0,51
o,p'-DDT	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	0,62	<0,51	<0,51
p,p'-DDT	0,59	0,83	0,54	<0,51	0,93	2,31	3,34
DDTs	3,14	3,38	3,09	3,06	7,26	4,86	6,21
AMPLITUDE	<0,51-0,59	<0,51-0,83	<0,51-0,54	<0,51	0,55-2,61	<0,51-2,31	<0,51-3,34
DESVIO PADRÃO	0,03	0,13	0,01	0,00	0,84	0,73	1,13

$$\text{DDTs} = \text{o,p'-DDE} + \text{p,p'-DDE} + \text{o,p'-DDD} + \text{p,p'-DDD} + \text{o,p'-DDT} + \text{p,p'-DDT}$$

TABELA 3.49: Concentração (ng.g^{-1} peso seco) dos congêneres de PCBs selecionados nas amostras de biota do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (02/2001) e Santos-São Vicente (09/2000 e 01/2001).

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO (ng.g^{-1} peso seco)						
	CANANÉIA		SANTOS-SÃO VICENTE				
	<i>Usnea sp.</i>	<i>Spartina alterniflora</i>	<i>Ulva fasciata</i>			<i>Gratelonpia doryphora</i>	
	B-1	B-1	B-1	B-2	T-1	B-1	B-2
PCB-8	<0,46	<0,46	4,20	3,16	1,70	12,03	5,14
PCB-18	<0,46	2,25	<0,46	<0,46	11,68	<0,46	<0,46
PCB-26	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-44	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	14,23	0,64	<0,46
PCB-49	0,53	<0,46	<0,46	<0,46	2,78	<0,46	3,15
PCB-52	1,36	0,67	<0,46	<0,46	1,63	<0,46	<0,46
PCB-66	<0,46	0,75	<0,46	<0,46	0,63	<0,46	<0,46
PCB-87	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-101	<0,46	<0,46	0,96	<0,46	0,67	<0,46	<0,46
PCB-105	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-110	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	0,91	<0,46	0,70
PCB-118	<0,46	<0,46	5,13	3,47	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-128	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-138	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-149	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	1,26	<0,46	<0,46
PCB-151	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	0,70	<0,46	<0,46
PCB-153	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	1,95	4,42	<0,46
PCB-183	<0,46	0,48	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-187	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	3,13	<0,46
PCB-194	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-195	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCB-206	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46	<0,46
PCBs	11,09	12,43	19,03	15,83	43,21	28,50	17,73
MÉDIA	0,50±0,07	0,57±0,14	0,87±0,46	0,72±0,31	1,96±1,33	1,30±0,95	0,81±0,41
$(\mu = \bar{X} \pm t_{9d} / \sqrt{n})$							
AMPLITUDE	<0,46-1,36	<0,46-2,25	<0,46-5,13	<0,46-3,47	<0,46-14,23	<0,46-12,03	<0,46-5,14
DESVIO PADRÃO	0,19	0,38	1,24	0,84	3,63	2,59	1,12
A-1254	8,03	12,05	18,75	13,51	14,75	16,90	7,54
A-1260	5,29	7,18	5,38	5,50	11,12	20,56	5,28

LDM total = 10,12 ng.g^{-1} peso seco.

3.5.2 DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DOS PESTICIDAS E PCBs EM SANTOS

A concentração total, as concentrações médias e seus respectivos intervalos de confiança, e proporção de cada analito entre as amostras da biota de Santos-São Vicente são apresentados nas TABELAS 3.50 e 3.51. O tratamento estatístico dos dados foi realizado a 95% de confiança.

TABELA 3.50: Concentração total, média e intervalo de confiança (95% de confiança) e proporção no total obtida para cada analito (pesticidas organoclorados) nas amostras da biota de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001)

ANALITOS	(ng.g ⁻¹ peso seco)			OCORRÊNCIA NA AMOSTRA (%)	PROPORÇÃO NA AMOSTRA A(%)
	TOTAL NAS AMOSTRAS ^d	MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA ^a)			
HCB	0,63	0,13 (0,07 - 0,18)		20	-
Aldrin	15,09	3,02 (0,00 - 8,27)		60	-
Dieldrin	4,15	0,83 (0,04 - 1,62)		80	-
Endrin	4,68	0,94 (0,00 - 2,53)		40	-
Mirex	1,50	0,30 (0,09 - 0,51)		20	-
Grupo HCHs					
a-HCH	3,60	0,72 (0,72 - 0,72)		-	9 ± 9
b-HCH	51,85	10,37 (0 - 28,84)		40	30 ± 27
g-HCH	36,98	7,40 (3,01 - 11,78)		80	51 ± 26
d-HCH	3,60	0,72 -		-	9 ± 9
Grupo DDTs					
o,p'-DDE	3,05	0,61 (0,47 - 0,75)		40	13 ± 3
p,p'-DDE	2,59	0,52 (0,50 - 0,54)		20	12 ± 4
o,p'-DDD	4,65	0,93 (0,03 - 1,83)		20	18 ± 10
p,p'-DDD	3,91	0,78 (0,20 - 1,36)		20	16 ± 6
o,p'-DDT	2,66	0,53 (0,48 - 0,58)		20	12 ± 4
p,p'-DDT	7,62	1,52 (0,33 - 2,27)		80	30 ± 18

^a Intervalo de confiança calculado a 95% de confiabilidade ($\mu = \bar{X} \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$), sendo valor de t de studentt (t), média da amostra (x), desvio padrão (s) e número de amostras (n).

^b Contribuição em termos de proporção de cada analito individual no total calculado entre as amostras.

^d Soma das concentrações nas amostras

Os valores determinados abaixo do LDM foram incluídos no cálculo como igual ao LDM (HOPE *et al.*, 1997).

TABELA 3.51: Concentração total, média (intervalo de confiança a 95% de confiança) e proporção dos congêneres individuais relativa a soma das médias nas amostras da biota de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001)

ANALITOS	(ng.g ⁻¹ peso seco)			OCORRÊNCIA NA AMOSTRA (%)	PROPORÇÃO (%)		
	TOTAL NAS AMOSTRAS ^d	MÉDIA (INTERVALO DE CONFIANÇA ^a)			Aroclor 1254 ^c	Aroclor 1260 ^c	
Diclobifenilo							
PCB-8	26,24	5,25	(1,43 – 9,06)	100	21	-	-
Triclobifenilo							
PCB-18	13,52	2,70	(0,00 – 7,49)	20	11	0,41	-
PCB-26	2,30	0,46	-	-	2	-	-
Tetraclobifenilo							
PCB-44	16,25	3,25	(0,00 – 9.10)	40	13	2,03	-
PCB-49	7,31	1,46	(0,15 – 2,78)	40	6	1,64	-
PCB-52	3,47	0,69	(0,19 – 1,19)	20	3	5,18	0,56
PCB-66	2,47	0,49	(0,42 – 0,57)	-	2	0,56	-
Pentaclobifenilo							
PCB-87	2,30	0,46	-	-	2	3,78	0,77
PCB-101	3,01	0,60	(0,39 – 0,81)	40	2	7,94	5,02
PCB-105	2,30	0,46	-	-	2	3,83	0,07
PCB-110	3,00	0,60	(0,40 – 0,80)	40	2	5,85	1,90
PCB-118	9,97	1,99	(0,00 - 4,08)	40	8	6,39	0,57
Hexaclobifenilo							
PCB-128	2,30	0,46	-	-	2	2,07	1,06
PCB-138*	2,30	0,46	-	-	2	3,20	6,13
PCB-149	3,10	0,62	(0,28 – 0,96)	20	2	2,21	7,83
PCB-151	2,54	0,51	(0,41- 0,61)	20	2	1,17	3,67
PCB-153	7,75	1,55	(0,00 – 3,20)	40	6	4,26	10,80
Heptaclobifenilo							
PCB-183	2,30	0,46	-	-	2	0,17	1,76
PCB-187	4,97	0,99	(0,00 – 2,13)	20	4	0,32	3,97
Octaclobifenilo							
PCB-194	2,30	0,46	-	-	2	-	1,30
PCB-195	2,30	0,46	-	-	2	-	0,68
Nonaclobifenilo							
PCB-206	2,30	0,46	-	-	2	-	0,45
<hr/>							
AROCLOR 1254		14,29	(10,21 – 3,25)	-	-	-	-
AROCLOR 1260		9,57	(18,36 – 15,89)	-	-	-	-

^a Intervalo de confiança calculado a 95% de confiabilidade ($\mu = X \pm t \cdot Sd / \sqrt{n}$), sendo valor de t de student (t), média da amostra (x), desvio padrão (s) e número de amostras (n).

^b Contribuição percentual dos congêneres individuais em relação a soma das média entre as amostras [(média CB/Σ médias CB) × 100].

^c Contribuição percentual de cada congêneres individual no misturas comerciais de Aroclors (SHUTZ *et al.*, 1989).

^d Soma das concentrações nas amostras

Os valores determinados abaixo do LDM foram incluídos no cálculo como igual ao LDM (HOPE *et al.*, 1997).

3.5.2.1 HCH

Com exceção da *G.doryphora* (B-1), todas as amostras de algas de Santos-São Vicente apresentaram maior proporção do isômero γ -HCH (FIGURA 3.48). O γ -HCH ($\log K_{ow} = 3,8$) é mais lipofílico do que o α -HCH ($\log K_{ow} = 3,6$), o que pode contribuir para maior bioacumulação deste isômero no tecido das algas, conforme processo de partição, água-lípido algal ou sedimento-lípido algal, observado para outros organoclorados, com os PCBs (NOBLE *et al.*, 1993; ROHRER *et al.*, 1982 *apud* HOPE *et al.*, 1997).

FIGURA 3.48: Proporção dos isômeros de HCH nas amostras da biota de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001) em comparação a composição dos produtos técnicos BHC e Lindano.

3.5.2.2 DDTs

O p,p-DDT foi predominante apresentando maior proporção, 13 a 54%, na maioria das amostras (FIGURA 3.49). A maior proporção de DDT pode indicar um uso recente de DDT no ambiente, podendo ser atribuída as campanhas no controle de doenças endêmicas realizadas pela SUCEN regional de São Vicente. As taxas DDT/DDTs; DDE/DDTs e DDD/DDTs servem de indicadores cronológicos da entrada de DDT no ambiente. Quanto maior a taxa DDT/DDTs e menores as taxas DDE/DDTs e DDD/DDTs, mais recente o uso do DDT. As taxas DDT/DDTs (0,21 a 0,62) são mais próximas da unidade, enquanto as taxas DDE/DDTs (0,17 a 0,33) a DDD/DDTs (0,16 a 0,36) foram mais baixas, reforçando esta hipótese (TABELA 3.52 e FIGURA 3.50).

TABELA 3.52: Variação das razões DDT/DDTs, DDE/DDTs e DDD/DDTs em macroalgas de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001).

	DDT/DDTs *	DDE/DDTs *	DDD/DDTs *	PCBs/DDTs *
<i>U. fasciata</i>				
P. Milionário (B-1)	0,34	0,33	0,33	6,15
P. Monumento (B-2)	0,33	0,33	0,33	5,17
Ilha Barnabé (T-1)	0,21	0,17	0,62	5,95
MÉDIA	0,30±0,10	0,28±0,13	0,43±0,22	5,76±0,70
($\mu = \bar{X} \pm tSd / \sqrt{n}$)				
DESVIO	0,07	0,09	0,16	0,52
<i>G. doryphora</i>				
P. Milionário (B-1)	0,58	0,21	0,21	5,87
P. Monumento (B-2)	0,62	0,22	0,16	2,85
MÉDIA	0,60±0,06	0,21±0,01	0,19±0,06	4,40±4,40
($\mu = \bar{X} \pm tSd / \sqrt{n}$)				
DESVIO	0,03	0,00	0,03	2,13

Sendo: DDT = o,p'-DDT + p,p'-DDT

DDE = o,p'-DDE + p,p'-DDE

DDD = o,p'-DDD + p,p'-DDD

DDTs = o,p'-DDE + p,p'-DDE + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT

FIGURA 3.49: Proporção dos isômeros de DDT e seus metabólitos nas amostras da biota de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001) em comparação a composição do produto técnico do DDT.

FIGURA 3.50: Variação das razões DDT/DDTs, DDE/DDTs e DDD/DDTs em macroalgas de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001)

3.5.2.3 PCBs

Entre as espécies de algas houve predomínio dos congêneres com baixo grau de cloração (di- a tetraclobifenilos) contribuindo com 58% do total de PCBs. Os congêneres predominantes, PCB-8 (diclobifenilo), PCB-18 (triclorobifenilo) e PCB-44 (tetraclorobifenilo), apresentaram percentual variando de 11 a 21% (TABELA 3.51 e FIGURA 3.51). Os percentuais 19% e 16% foram encontrados para os PCB-18 e PCB-52 nos estudos realizados por HOPE *et al.* (1997) em macroalgas do Atoll de Midway, Pacífico Norte.

As proporções dos congêneres tri- e tetraclorobifenilos nas algas de Santos-São Vicente (37%) são inferiores aos valores reportados (60-85%) por HASHIMOTO & MORITA (1995) em *phaeophytas* da Costa do Japão; e superiores aos valores reportados (aproximadamente 23%) por HOPE *et al.* (1997).

A maior proporção dos congêneres menos clorados, pode ser atribuída a maior solubilidade em água exibida pelos compostos menos clorados e ao mecanismos de absorção passiva pelo qual as plantas aquáticas assimilam PCBs da água (HOPE *et al.*, 1997; GOBAS *et al.*, 1991)

PCB-118, PCB-153 e PCB-187 somam 18% no total de PCBs. Os três apresentam Cl nas posições 2, 4 e 5 dos anéis benzênicos e, por causa desta configuração, estes congêneres são considerados recalcitrantes para animais, principalmente o PCB-153 e o PCB-187. (BRIGHT *et al.*, 1995). A presença destes congêneres nas amostras pode estar relacionada às suas persistências.

As diferenças de composição dos congêneres de PCBs nas amostras em sistemas aquáticos pode ser atribuída ao declínio nas proporções dos congêneres menos clorados que são mais susceptíveis a perdas por volatilização, sedimentação e degradação microbiana. Congêneres com médio a alto grau de cloração podem permanecer em níveis constantes no ambiente aquático, pois são menos voláteis, mais solúveis em lipídios, adsorvidos mais rapidamente no sedimento, e mais resistentes à degradação metabólica e microbiana (HOPE *et al.*, 1997; QUENSEN *et al.*, 1998).

A maior incidência dos congêneres mais leves nas amostras indica maior contribuição do A-1254, que uma mistura mais rica nos congêneres di- a tetraclorosubstituídos, como PCB-44, PCB-52 e PCB-118.

FIGURA 3.51: Proporção dos congêneres de PCBs nas amostras da biota de Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001).

3.5.3 FRAÇÃO LIPÍDICA EXTRAÍDA

A TABELA 3.53 apresenta os resultados dos teores da fração lipídica extraída (MOE) obtidos para as amostras da biota do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia e dos Estuário de Santos e Baía de São Vicente (FIGURA 3.52).

A fração lipídica variou de 0,05 a 0,72 % na *Ulva fasciata*, de 0,03 a 0,10 % na *G.Doryphora*.

As concentrações de PCBs ($r=0,90$) e DDTs ($r=0,69$) apresentaram correlação positiva (significativa a 95%) com teor de lipídios.

A influência do teor de lipídios algal no processo de absorção dos organoclorados pelas algas foi relatado por alguns autores (ROHRER *et al.*, 1982 *apud* HOPE *et al.*, 1997).

TABELA 3.53: Teores de fração lipídica extraída (MOE) nas amostras de *macrophytas* do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (fevereiro/1999) e Santos-São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001).

CANANÉIA	MOE (%)	SANTOS-SÃO VICENTE	MOE (%)
<i>Usnea sp.</i>		<i>U. fasciata</i>	
Ma Rodrigues	0,66	P. Milionário (B-1)	0,05
		P. Monumento (B-2)	0,04
		Ilha Barnabé (T-1)	0,70
<i>S. alterniflora</i>		<i>G. doryphora</i>	
Ma Rodrigues	2,7	P. Milionário (B-1)	0,03
		P. Monumento (B-2)	0,03

FIGURA 3.52: Teores de fração lipídica extraída (MOE) nas amostras de *macrophytas* do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia (fevereiro/1999) e Santos- São Vicente (setembro/2000 e janeiro/2001).

3.6 COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS

As TABELAS 3.54 a 3.57 comparam nossos resultados com os de outros autores no Brasil e em outros países. É importante ressaltar que existem diferenças entre procedimentos de amostragens e analíticos, períodos de coleta e números de congêneres de PCBs analisados.

A TABELA 3.58 compara nossos resultados com os valores de TEL e PEL para os analitos. A maioria das amostras apresentaram valores abaixo do valor de PEL (*Probable Effect Level* ver item 1.3).

O anexo I apresenta os cromatogramas obtidos para a análise das amostras de sedimentos de Cananéia e Santos.

TABELA 3.54: Comparação dos níveis de concentração de DDTs em sedimentos.

	AUTOR	REGIÃO DE ESTUDO	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ , peso seco)
BRASIL	Montone, 1987	Ubatuba, S. Sebastião e Santos (SP)	nd a 24,86
	Almeida, 1995	Iguape-Cananéia	nd a 11,04
	Costa, 1997	Baía de Todos-os-Santos (BA)	0,22 a 32
	CANANÉIA	ESTE ESTUDO	0,78 a 14,52
OUTROS	SANTOS	ESTE ESTUDO	<0,78 a 18,27
	NOAA, 1991	Costas e estuário USA	nd a 5900
	Pereira, 1996	Baía de S. Francisco USA	11 a 30212
	Mangoni, 1991	Costa do Mediterrâneo (IT)	1,2 a 131
	Harrison, 1996	Vanuatu e Tonga (Pacífico Sul)	<0,01 a 854
	Burt et al., 1995	Austrália	<1 a 22
	Tkalin, 1995	Peter-the-Great Bay e Costa do Japão	0,8 a 30,
	Pereira et al., 1996	Baía de S. Francisco (USA)	11 a 30212
	Thompson et al., 1999	Aracachon Bay (França)	1,06
	Zeng et al., 1999	California	12500
	Cavanagh et al., 1999	North Queensland (Austrália)	nd
	Zhang et al., 1999 *	Macao Estuary (China)	<MDL a 79,
	Nhan et al., 1999	Costa do Vietnam	6,2 a 10,4
	Scrimshaw et al., 1994*	Costas de U.K. Essex e Norfolk (Reino Unido)	0,1 a 2,2 **
	Scrimshaw et al., 2001*	Costas de U.K. Essex e Norfolk (Reino Unido)	1,3 a 10
	Nhan et al., 2001	Hanoi (Vietnam)	7 a 80
	Guruge et al., 2001	Sri Lanka	0,10 a 1,6

* testemunhos

** Concentrações de ΣDDT, ΣDDE e ΣDDD.

TABELA 3.55: Comparação dos níveis de concentração de PCBs em sedimentos.

	AUTOR	REGIÃO DE ESTUDO	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ , peso seco)
BRASIL	Montone, 1987	Ubatuba, S. Sebastião e Santos (SP)	1,0 a 83,72
	CANANÉIA	ESTE ESTUDO	3,26 a 10,51
	SANTOS	ESTE ESTUDO	4,08 a 133,42
OUTROS	Montone, 1995	Antártica	nd a 3,3
	Montone, 2001a	Antártica	0,85 a 2,4
	Hope, 1997	Midway Atoll (Pacífico Norte)	0,03 a 0,20*
	Burt et al., 1995	Austrália	< 10
	Guruge et al., 2001	Sri Lanka	0,45 a 4,4
	Thompson et al., 1999	Aracachon Bay (França)	0,66
	Cavanagh et al., 1999	North Queensland (Austrália)	< 5 pg.g
	Nhan et al., 1999	Costa do Vietnam	0,47 a 28,1
	Scrimshaw et al., 1994*	Costas de U.K. Essex e Norfolk (Reino Unido)	< 0,1 a 34
	Scrimshaw et al., 2001*	Costas de U.K. Essex e Norfolk (Reino Unido)	0,4 a 34,3 (A-1248)
	Nhan et al., 2001	Hanoi (Vietnam)	1 a 33

* congêneres individuais

TABELA 3.56: Comparação dos níveis de concentração de DDTs em *macrophytas*.

	AUTOR	REGIÃO DE ESTUDO	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ , peso seco)
BRASIL	Caraguatatuba	ESTE ESTUDO	3,06 a 14,38
	Santos	ESTE ESTUDO	3,06 a 7,26
OUTROS	Maroli, 1993	Veneza	0,1 a 10,6

TABELA 3.57: Comparação dos níveis de concentração de PCBs em *macrophytas*.

	AUTOR	REGIÃO DE ESTUDO	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹ , peso seco)
BRASIL	Caraguatatuba	ESTE ESTUDO	10,52 a 76,42 (0,46 a 27,76)*
	Santos	ESTE ESTUDO	15,83 a 43,21 (0,46 a 14,23)*
	Montone, 2001b	Antártica	0,46 a 3,86
OUTROS	Maroli, 1993	Veneza	1 a 25

* congêneres individuais

TABELA 3.58: Critérios para avaliação da qualidade dos sedimentos: TEL & PEL.

SUBSTÂNCIAS	TEL (ng/g)	PEL (ng/g)	CANANÉIA	SANTOS
HCH (α , β e γ)	0,32	0,99	<0,13 a 2,47	<0,13 a 1,35
Dieldrin	0,71	4,3	<0,03 a 0,83	<0,13 a 0,07
Endrin	2,67	62,4	<0,04 a 1,45	0,14 a 0,68
DDE*	2,07	374	0,13 a 1,68	<0,13 a 3,61
DDD*	1,22	7,81	<0,13 a 3,58	<0,13 a 1,21
DDT*	1,19	4,77	<0,13 a 7,81	<0,13 a 1,78
DDT total	3,89	51,7	0,78 a 14,52	<0,78 a 18,27
PCB total	21,5	189	1,40 a 10,51	<4,08 a 133,42
A-1254	63,3	709	2,25 a 10,54	2,25 a 152,25

Fonte: tabela adaptada de CANADIAN, 2001

* soma dos isômeros o,p' e p,p'

Concentração < TEL

Concentração < PEL

PEL < Concentração

TEL Concentração na qual os efeitos tóxicos têm potencialidade rara de ocorrência.

PEL Concentração na qual os efeitos tóxicos são esperados com frequência

4 CONCLUSÕES

A metodologia mais adequada para análise de organoclorados em sedimentos e organismos incluiu extração com n-hexano:DCM (1:1), purificação com alumina e eluição com 30% de DCM em n-hexano, apresentando precisão e exatidão aceitáveis dentro dos critérios internacionais.

A região de Cananéia pode ser considerada pouco impactada por organoclorados quando comparada com outras regiões. Os sedimentos de Cananéia apresentaram baixas concentrações de pesticidas organoclorados, com destaque para os DDTs. As concentrações mais altas foram próximas aos centros urbanos e ao redor da Baía do Trapandé e do Mar de Itapitanguí. As baixas concentrações de PCBs não puderam ser atribuídos a nenhuma fonte específica e, portanto, podem ser provenientes da distribuição global destes compostos.

Os sedimentos de Santos apresentaram os valores mais significativos de HCB no Canal da COSIPA, Canal de Piaçaguera e Largo da Pompeba. Os DDTs apresentaram valores similares aos de Cananéia. As concentrações dos demais pesticidas estudados foram baixas na região. Os valores máximos ocorreram próximos as indústrias localizadas no Estuário de Santos, e no Estuário de São Vicente e os mínimos na Baía de Santos.

Todas as amostras analisadas em Santos e São Vicente apresentaram níveis de PCBs abaixo do valor limite de 200 ng.g^{-1} peso seco (proposto pela NOAA em 1991), sendo que as concentrações mais expressivas foram nas regiões do emissário submarino da Baía de Santos e próximas as indústrias, Estuário de Santos. As concentrações mais baixas de PCBs ocorreram na Baía de Santos próximo ao Morro do Munduba.

Apesar do pequeno número de amostras analisadas, os níveis de concentração nas algas de Santos e São Vicente demonstraram resultados satisfatórios para o seu uso como bioindicador da presença destes poluentes em ambientes como Santos.

Em Cananéia, os valores de HCHs e Aldrin apresentaram correlação significativa com a fração lipídica extraída (MOE) e com todos os parâmetros sedimentológicos correlacionados, exceto grânulos.

A maioria dos compostos determinados em Santos apresentou correlação significativa e positiva entre sua concentração e proporções de partículas finas e fração lipídica extraída no sedimento. Este fato sugere grande influência destes parâmetros no processo de deposição dos OCs.

As concentrações de PCBs nos testemunhos foram superiores às concentrações dos pesticidas organoclorados e indicam uma maior contribuição desses compostos na região mais próxima ao centro industrial. A presença de PCBs e DDTs nas camadas mais profundas dos testemunhos sugerem uma deposição histórica na região do Estuário de Santos, coincidindo com o maior uso em décadas passadas.

De maneira geral, as concentrações tanto de PCBs quanto de pesticidas organoclorados em Santos e Cananéia-Iguape foram baixas. Santos apresentou maior incidência de PCBs, provavelmente devido à industrialização, enquanto que em Cananéia-Iguape predominaram os pesticidas organoclorados, que podem ser atribuídos às antigas campanhas de saúde pública ou aplicações nas lavouras.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aceves, M., Grimalt, J., Albaigés, J., Broto, F., Comellas, L. And Gassiot, M. (1988) Analysis of hidrocarbons in aquatic sediments, *J. Chromatog.*, 436, 503-509.

Alder, A. C. , Haggblom, M. M., Oppenheimer, S.R. Young, L.Y. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 530-538.

Almeida, G. A. (1995) Resíduos de Pesticidas Organoclorados no Complexo Estuário – Lagunar Iguape-Cananéia e Rio Ribeira do Iguape, dissertação de mestrado, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 92 p.

Andersson, J. T. Holwitt, U. (1994) An advantageous reagent for the removal of elemental sulfur from environmental samples, *Fresenius j. Anal Chem*, 350, 474-480.

Jornal A TRIBUNA DE SANTOS (2002a)/ A TRIBUNA DIGITAL 20/02/2002.
<http://atribunadigital.globo.com/noticias.asp>

Jornal A TRIBUNA DE SANTOS (2002b)/ A TRIBUNA DIGITAL 21/03/2002
<http://atribunadigital.globo.com/noticias.asp>

Jornal A TRIBUNA DE SANTOS (2002c)/ A TRIBUNA DIGITAL 25/03/2002
<http://atribunadigital.globo.com/noticias.asp>

Ballschmiter, K. & Zell, M. (1980) Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302, 20-31.

Barceló, D. (1991) Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. a review, *Analyst*, 116, 681-689.

Bergamann (1963) Geochemistry of lipids in: *International serial of Monographs on Sciences*,. Ed Berger IA, Chapter 12, p 503-542, Pergamon Press London, p. 57.

Boer,J.; Wells, D. E. (1996) The 1994 quasimeme Laboratory-performance Studies Chlorobiphenyls and Organochlorine Pesticides in Fish and Sediment. *Mar. Poll. Bull.*, 32 (8/9), 654-654.

Boldrini, C. V., Eysink, G. G. J. Martins, M. C. (1990) Contaminantes na Bacia do Rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática. São Paulo, BR, CETESB. 81 p + anexos.

Branco, S. M. (1995) *Natureza e Agroquímicos*, 10a ed, Editora Moderna, Coleção Desafios, 56p.

Bright, D. A. (1995) Differential bioaccumulation of non-ortho-substituted and other PCB congeners in Coastal Arctic invertebrates and fish. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2504-2512.

Brito, A. P. X., Brüning, I. M. R., Moreira, I. (2002) chlorinated pesticides in mussels from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil, *Mar. Pollut. Bull.*, 44, 71-81.

Burt, J. Ebell, G. (1995) Organic Pollutants in Mussels and sediments of the Coastal Waters off Perth, Western Australia, *Mar. Pollut. Bull.* 30 (11) 723-732.

Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life summary tables (2001). Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999, updated 2001. <http://www.ec.gc.ca>.

Carvalho, W., Berbert, P. R., Rocha N. V. P. (1988) Resíduos de Inseticidas Organoclorados em Sangue de Indivíduos Ocupacionalmente Expostos ao DDT em Campanhas de Saúde Pública no Estado da Bahia-Brasil. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, 16(64), 54.

Carvalho, F. P., Fowler, S. W., Readmen, J.W., & Mee, L.D. (1992) Pesticide Residues in Tropical Coastal Lagoons. Applications of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment (Proc. Int. Symp. Karlsruhe, 1992), IAEA, Viena, 1992, 697-653 *apud* Tavares *et al.*, -1999.

Carvalho, F. P.; Fowler, S. W.; Villeneuve, J. P.; Horvart, M. (1997) Pesticides Residues in the marine environment and analytical quality assurance of the results (Proc. Int. Symp. of An Nuclear And Related Techniques For Studying Environm. Behavior Of Crap Protection Chemical) IAEA, Viena, 35-57.

Casarini, L. M., Gomes, U. L., Tomás, A. R. G. (1997) Would be Santos harbour dredged material dumping a reason of teratogeny on *Raja agassizi*?, *Resumos Expandidos*, vol. I, p152-153, VII COLACMAR Congresso Latino-Americano sobre Ciências do Mar, 22 a 26 de setembro de 1997-Santos, São Paulo, Brasil.

Cavanagh, J. E., Burns, K.a, Brunskill, G. J. Coventry (1999) Organochlorine pesticide residues in soils and sediments of the Herbert and Burdekin River regions, North Queensland - Implications for contamination of Great Barrier Reef. *Mar. Pollut. Bull.* 39 (1-2) 367-375

CETESB (1986) Avaliação da toxicidade de águas e sedimentos dos rios e efluentes industriais da região de Cubatão, São Paulo, BR, 2v.

CETESB (1995) Relatório do Seminário sobre resíduos sólidos na região da Baixada Santista, 16 a 17 de outubro de 1995, São Paulo, BR, 39 p + anexo.

CETESB (2001) Inventário Estadual de resíduos sólidos domiciliares. Relatório síntese, Volume I, Janeiro de 2001.

CETESB (2002) Relatório de Qualidade do ar do Estado de São Paulo 2001, São Paulo, 124p.

Costa, M. A. C. de, (1997) Estudos dos níveis ambientais de DDT em fauna e sedimentos na região da Baía de Todos os Santos, dissertação de mestrado, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, 96 p.

Clayes, R., And Inaman, R. (1974) Adsorption Chromatographic Separation of Chlorinated Hydrocarbons from Lipids Journal of AOAC, 57(2), 399-404.

De Voogt (1990) International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 40, 146.

Dutra, A. P. (2002) Malária, p 1-18
http://www.sucen.sp.gov.br/doencas/malaria/texto_malaria_pro.htm

Duinker, J. C.; Schulz, D.E And Petrick, G. (1988) Selection of Chlorinated Biphenyl Congeners for Analysis in Environmental Samples. Mar. Poll. Bull., 19 (1), 19-25.

Duursma, E. K, Nieuwenhuize, J., Vanlfe, J.M., Hillebrand, M. T. J. (1986) Partoning of organochlorine beteween water particulate matter and organisms in Estuarine and marine systems of the Netherlands. Neth J. Sea Res 20 (2/3) 239-251.

Falandyz, j., Kannam, K., Tanabe, S. (1994) Concentrations, clearance rates and toxic potential of non-ortho coplanar PCBs in Cod Liver oil from the Southern Baltic Sea from 1971 to 1989. Mar. Poll. Bull., 28 (4), 259-262.

Ferreira, J. R.; Prado-Filho, L. G. De; Castro, L. A. B. De (1980) Alguns dados sobre poluição por pesticidas clorados na região Lagunar Estuarina de Cananéia,. Boletim do Instituto de Pesca, 7(único) 103-109.

Gaggi, C., Bacci, E., Calamari, D., Fanelli, R., (1985) Chlorinated hydrocarbons in plants foliage: an indication of tropospheric contamination level. chemosphere, 14, 1673-1686.

Gladwell, M. (2001) The mosquito killer millions of peple owe their lives to fred soper. Why isn't be hero? The New yorker, july 2, 2001, 42-51.

Gobas, F. A. P. C., Mcneil, Edmund J., Lovett-Doust, L. Haffner, G. D, (1991) Bioconcentration in aquatic macrophytes. Environ. Sci. Tecnol, 25 (5), 924-929

Guruge, K. S., Tanabe, S. (2001) Contamination by persistent organochlorine and butyltin compounds in the west coast of sri Lanka. Mar Polut. Bull 42 (3) 179-186.

Hashimoto, S & Morita, M (1995) Analysis of PCDDs, PCDFs planar and other PCBs in seaweed from Japanese coast. Chemosphre, 31 (8) 3887-3897.

Honeycult, R.C & Schalbacker, A. J. (1994) Mechanisms of pesticides movement into ground water. Boca Raton, CRC press.

Harding, G. C., Raynald, J. L., Vass, W. P., Addison, R. F., Hardgrave, B. T., Pearre, S. Dupuis, A. Brodie, P. F. (1997) Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine pelagic food, based on seasonal study in the southern Gulf of St. Lawrence, 1976-1977. *Mar. Chem.* 56 (1997) 145-179.

Harrison, N.; Gangaiya, P.; Morrison, R. J. (1996) Organochlorines in the coastal marine environment of Vanuatu and Tonga. *Mar. Pollut. Bull.*, 32(7) 575-579.

Hennigen, M. R. (1992) Monitoramento de resíduos de pesticidas organoclorados e PCBs em bovinos, suínos e aves da região Sul do Brasil, dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 56-58.

Hiraizumi, Y., Takahashi M. Nishimura, H. (1979) Adsorption of polychlorinated biphenyl onto sea bed sediment, marine plankton, and other adsorbing agents. *Environ Sci. Technol.*, 13(5) 580-584.

Hong, H.; Xu, L.; Zhang, L.; Chen, J.C.; Wong, Y. S. Wan, T. S. (1995) Environmental fate and chemistry of organic Pollutants in the sediment of Ximen and Victoria Harbours. *Mar. Pollut. Bull.*, 31(4-12), 229-236.

Hornsby, A. G., Wauchoe, R. D., Herner, A. E. (1995) Notes on the database fields in pesticides properties in the environment, chapter 3, 1995, 7-16, 25-27, 80-81.

Hope, B., Scatolini, S. Titus, E. Cotter, J. (1997) Distribution patterns of Polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from Midway Atoll (North Pacific Ocean), *Mar. Pollut. Bull* 34(7) 548-563.

Hope, B., Scatolini, S. Titus, E. Titus, J. (1998) Bioconcentration of chlorinated biphenyl in biota from the North Pacific Ocean. *Chemosphere* 36(6) 1247-1261.

IBAMA (1996) regulamentação da APA Cananéia-Iguape-Peruíbe, Volume 1: Caracterização, IBAMA,/SAM 033/95, São Paulo.

Jensen, S (1972) The PCB story, *Ambio*, August, 123-133

Johannesburg (2000) DDT. A useful poison, From The Economist print edition, Dec 14th 2000.

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

Kallenborn, R., Oehme, M., Wynn-Williams, D. D., Schlabach, M, Harris, J. (1988) Ambiente air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica. *Sci. Total Environment*, 220, 167-180.

Kale, S. P., Murthy, N. B. K., Raghu, K., Sherkahane, P. D., Carvalho, F. P. (1999) Studies on degradation of ^{14}C -DDT in the marine environment. *Chemosphere*, 39 (6), p 959-968.

Kelly, A. G. & Campell, L. A. (1995) Persistent organochlorine contaminants in the Firth of Clyde in relation to sewage sludge input, *Mar. Environ. Res.*, 41 (1), 99-132.

Kidd, K. A. Hesslein, R. H., Ross, B. J., Koczanski, K., Stephens, G.R. (1998) Bioaccumulation of organochlorines through a remote freshwater food web in the Canadian Arctic. *Environ. Pollut.*, 102, 91-103.

Lara, W. H. (1976) Bifenilas policloradas – sua história e seus problemas. In: Congresso de Toxicologia Tropical, 1, 1976, Manaus. Anais. Sociedade Brasileira de toxicologia/Alatox, Manaus, 181-185.

Lara, W. H., Barreto, H.H.C. E Inomata, O.N.K. (1980) Níveis de BHC e DDT em peixes, camarões e Ostras do Litoral de Santos, Estado de São Paulo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40 (1) 29-33,

Lara, W. H.; Batista, G. C. (1992) Pesticidas. *Química Nova*, v. 15, n. 2, 161-166.

Lara, W. H. (1994) PCBs no Ambient marinho. Mudanças globais e desenvolvimento sustentável: desafios para ciência. *Estudos Avançados* (coleção documentos - Série Ciências ambientais 20, 92-96.

Larini, L. (1993) *Toxicologia*, 2º edição, Editora Manole LTDA, São Paulo, 163-177.

Lamparelli, M. C., Costa, M. P., Prósperi, V. A., Bevilacqua, J. E., Araújo, R. P de A., Eyssink, G. G. J., Pompéia, S. (2001) Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, São Paulo, BR, CETESB, 178p

MacLeod Jr., W. D.; Brown, D. W.; Friedman, A. J.; Burrows, D. G.; Maynes, O.; Pearce, R. W.; Wigren, C. A.; BOGAR, R. G. (1986) Extractable Toxic Organic Compounds, Standard Analytical Procedures of the NOAA National Analytical Facility, 1985-1986 (Revised)

MacDonald, D. D., Carr, S. R., Calder, F. D., Long, E. R., Ingersoll, C. G. (1996) Development and evaluation of sediment quality guidelines of Florida coastal water. *Ecotoxicology* 5, 253-278.

Magliocca, A. (1987) Glossário de Oceanografia. Nova Stella, Editora da Universidade de São Paulo, 1º edição.

Mangoni, F.; Crescentini, G.; Sisti, E. Briner, F. (1991) PHA's, PCB's and Chlorinated Pesticides in Mediterranean Coastal Sediments Intern, *J. Environm. Anal. Chem.*, 45, p 89.

Marchand, M., Abarnou, A.; Marcaillou-Lebaut, C. Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Rapport Scientifiques Techniques IFREMER, 18, SDP, Brest., 1990, *apud* Thompson et al., 1999.

Mariconi, F. A. M. (1971) Inseticidas e seu emprego no combate às pragas, TOMO I, 3a edição 132-154 Editora a gazeta Maçonica S.A.

Maroli, L., Pavoni, B., Sfriso, A., Raccanelli, S. (1993) Concentrations of polychlorinated biphenyls and pesticides in different species of macroalgae from the Venice Lagoon. Mar. Pollut. Bull 26(10) 553-558.

Miranda, L. B., Mesquita, A. R., França, A. S. (1995) Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do mar de Cananéia: condições de dezembro de 1991. Boletim do Instituto Oceanográfico, São Paulo, 43(2) 153-164.

Miranda, L. B. & Belmiro, M. de C. F. (1996) On the salt transport in the Cananéia sea during spring tide experiment. Revista Brasileira de Oceanografia, 44(2) 123-133.

Mohn, W. W., Tiedje J. M. (1992) Microbial reductive dehalogenation, Microbiol. Ver., 56, 482-507 *apud* Scimshaw et al., 1994

Moisey, J., T. F., Aaron, Hobson, K. A., Norstrom, R. J. (2001) Hexachlorocyclohexane (HCH) isomers and chiral signatures of α -HCH in the Arctic Marine food web of the Nortwater Polynya, Environ. Sci. Technol., 35, 1920-1927

Monteiro, A. (1995) Apostilia de curso: Estatística aplicada a laboratório. XXXV Congresso Brasileiro de Química, 25 a 29 de setembro de 1995, Salvador, Bahia.

Montone, R. C.; Weber, R. R. (1986) 'Determinação de Agrotóxicos Organoclorados na Atmosfera Marinha. Programa de Resumos V, Mini Simpósio de Biologia Marinha.

Montone, R. C. (1987) Hidrocarbonetos Clorados no Litoral do Estado de São Paulo, dissertação do mestrado, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 102 p.

Montone, R. C. (1995) Determinação de bifenilos policlorados (PCBs) no ambiente antártico marinho, São Paulo, tese de doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 98 p.

Montone, R. C., Taniguchi, S., Weber, R. R. (2001a) Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Marine Pollution Bulletin, 42 (7), 611-614.

- Montone, R. C., Taniguchi, S., J. Sericano, Weber, R. R., Lara, W.H (2001b) Determination of Polychlorinated biphenyls in Antarctic macroalgae *Desmarestia* sp. Sci. total Environment 237/238, 363-371
- Nhan, D.D., Am, N. M., Villeneuve, J. P., Cattini, C. (1999) Organochlorine pesticides and PCBs along the coast of north Vietnam. Sci. total Environment 237/238, 363-371
- Nhan, D.D., Carvalho F. P., Am, N. M., Tuan, N. Q., Yen, N. T., Villeneuve, J. P., Cattini, C (2001) Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and mollusks from freshwater canals in the Hanoi region, Environ. Pollut., 112, 311-320.
- NOAA (1991) Second Summary of Data on Chemical Concentrations in Sediments from the National Status and Trends Program, Technical Memorandum NOS OMA 59.
- Noble, A. J. (1993) Partition coefficient (n-octanol-water) for pesticides. J. Chromatog. 642, 3-14.
- OMS (1982), Criterios de Salud ambiental 9, DDT y sus Derivados, Organizacion Mundial de la Salud.
- Pavoni, B, Calvo, C., Sfriso, A., Orio, A. A. (1990) Time trend of PCB concentrations in surface sediments from a hypertrophic macroalgae populated area of lagoon of Venice. Sci. total Environment., 91, 13-21.
- Pereira, W. E., Hostetter, F. D., Rapp, J. B. (1996) Distributions and Fate of Pesticides, Biomarkers and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments along a contamination Gradient from a Point-source in S. Francisco, Bay California, Mar. Environ. Res. 299-314.
- Perez-Ruzafa, A. Navrro, S. Barba, A. Marcos, C, Cámara, M. A. Salas, F., Gutiérrez, J. M. (2000) Presence of pesticides throughout trophic compartments of the food Web in the Mar Menor Lagoon (SE Spain), 40 (2) 140-151.
- Phuong, P. K., Son, P. N. , Sauvain, J. J., Tarradellas, J. (1998) Contamination by PCBs, DDTs and heavy metals in sediments of Ho Chi Minh City's Canals, Vietnam, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 60, 347-354.
- Qian, Y. (1998) Determination of percent lipid in biological tissue in Geochemical and Environmental Research Group - STANDARD OPERATING PROCEDURES, SOP-9727, revision n 2 October 29, 1-11
- Quensen III, J. F., Mueller, S. A., Jain, M.K., Tiedje, J. M. (1998) Reductive dechlorination of DDE to DDMU in marine sediment microcosms Science, 1998, 280, 722-724.

Racke, K. D. (1996) Pesticides in tropical soils. Book of abstract IUPAC/GARP Workshop on Pesticides: Uses and Environmental Safety in Latin American, 13 a 16 outubro de 1996, São Paulo, Brazil, 1996, 27.

Ramos, L. & Prohaska, P. G. (1981) Sephadex LH-20 chromatography of extracts of marine sediments and biological samples for the isolation of polynuclear aromatic hydrocarbons. J. Chromatogr. 211, 284-289.

Rachdawong, P. and Christensen, E. R. (1997) Determination of PCB Sources by a principal component method with nonnegative constraints. Wat. Sci. Tech., 37(6-7), 199-206.

Rachdawong, P. Christensen, E. R., Chi, S. (1998) Source identification of PCB in sediments from the Milwaukee Harbor Estuary, USA, Environ. Sci. Technol., 31(9), 2686-2691.

Razak, I. A. A., Li, A., Christensen, E. R. (1996) Association of PAHs, PCBs 137Cs, and 210Pb with clay, silt, and organic carbon in sediments. Wat. Sci. Tech. 34 (7-8) 29-35.

Risebrough, R. W.; De Lappe, B. W.; Younghans-Haug, C. (1990) PCB and PCT contamination in Winter Quarters Bay, Antarctica. Mar. Pollut. Bull., 21, n. 11, 523-529.

Rohrer, T. K., Forney, J. C., Hartig, J. H. (1982) Organochlorine and heavy metal residues in standard fillets of coho and chinook salmon of the Great Lakes Research 8, 623-634 apud Hope *et al.*, 1997.

SABESB (1997) Programa de investimentos em saneamento básico na Baixada Santista, Secretária de recursos hídricos. Saneamento e obras, Governo do Estado de São Paulo, 1-41.

Safe, S. H. (2000) Toxicology of persistent organic pollutants. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102 (1), 52-53

Saito, R.T., Figueira, R. C. L., Tessler, M. G., Cunha, I. I. L. (2001) Geochronology of sediments in the Cananéia-Iguape estuary and southern continental shelf of São Paulo State, Brazil. J. of Radioanalyt. Nucl. Chem., 250 (1) 109-115.

Saito, R.T., Cunha, I. I. L., Tessler, M. G. (1997) Usos de traçador radioativo de ²¹⁰Pb para determinar taxas de sedimentação. VII Congresso Latino Americano sobre Ciências do Mar, Santos. Resumos expandidos, São Paulo, IOUSP/ALICMAR/FIESP, 2, 379-380

Santiago, J. P. C (1986) Proibidos, mas não tanto, Ciência Hoje, 4(22) 48

Santos, S., Rezende, M. O. de O, Landragraf, M. D., Silva, M. R., Amaral, O. L. C. (2001) Determinação de pesticidas organoclorados em sedimentos coletados no complexo estuarino Lagunar de Mundaú-Manguaba - CELMM. Anais Assoc. Bras. Quím., 50(2), 50-58.

Scrimshaw, M.D, Bubb, J.M., Lester, J. N. (1994) Magnitude and distribution of contamination in salt marsh sediments of the Essex coast. IV. Organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls, The Science of the Environment 155, 73-81.

Scrimshaw, M.D, Lester, J. N. (2001) Multivariate analysis of U.K. Salt Marsh sediment contaminant data with reference to the significance of PCB contamination. Environ. Sci. Technol. 35, 2676-2681.

Scantz, M. M, Parris, R. M., Kurz, J., Ballschmiter, K., Stephen, A. (1993) Comparison of methods for the gas-chromatographic determination of PCB congeners and chlorinated Pesticides in marine reference materials. Fresenius J. Anal. Chem. 346, 766-778.

Schulz, D. E.; Petrick, G.; Duinker, J. C. (1989) Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. Environmental Science & Technology, 23 (7), 852-859.

Sericano, J. L., Atlas, E. L.; Wade, T. L., Brooks, J. M. (1990) NOAA's Status And Trends Mussel Watch Program Chlorinated Pesticides And PCBs In Oyster (*Crassostrea virginica*) and Sediments from Gulf of Mexico, 1986-1987. Mar. Environ. Res., 29, 161-203.

Sericano, J. L. (1993) The American (*Crassostrea virginica*) as a indicator of trace organic contamination. A dissertation of Texas A&M University, Texas, USA, 242p.

Sericano, J. L, Wade, T. L., Jackson, T. J, Brooks, J. M, Tripp, B. W., Farrington, J. W.; Mee, L. D.; Readmann, J. W.; Villeneuve, J. P.; Goldberg, E. D. (1995) Trace organics contaminants in the Américas: an overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' programmes. Mar. Pollut. Bull., 31, (4-12), 214-225.

Sericano, J. L. (1998) Quantitative Determination of Chlorinated Hydrocarbons by Gas Chromatography/electron capture detection in Geochemical and Environmental Research Group - STANDARD OPERATING PROCEDURES, SOP-9810, revision n 1, October 29, 1-21.

Sericano, J. L. (1999) Geochemical and Environmental Research Group-College of Geosciences and Marine Studies, Texas A&M University, College Station, Texas, USA) Comunicação pessoal em agosto de 1999 durante curso ministrado no Instituto Oceanográfico da USP.

Silva, L. J. da, Glasser, C. M. (2001) Inseticidas e saúde Pública: a outra face da moeda. Publicado no correio popular de Campinas 02/08/2001, p 7-10
http://www.sucen.sp.gov.br/mais_noticias.htm

SUCEN/SV (1999) Superintendência de controle de endemias, regional de São Vicente em 02/07/99.- Eng. Marcos Silva, Biol. Maria Fátima de Domingos-comunicação pessoal.

SUCEN, (2000-2001) Memória histórica, p 1-2.
http://www.sucen.sp.gov.br/sobre/texto_memoria.htm em 30/01/02

SUCEN (2001) Praguicidas, Capítulo I, p1-24
<http://www.sucen.sp.gov.br> em 30/01/02

Suguio, K. (1973) Introdução à sedimentologia. Editora Edgard Blucher LTDA. Ed. da Universidade de São Paulo. cap 3, 45-55.

Taniguchi, S., (1995) Pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em bivalves ao longo da costa brasileira - International Mussel Watch, dissertação de mestrado, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 65p.

Taniguchi, S., (2001) Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 153p.

Tavares, t. M., Rocha, v. C., Porte, c., Barceló, d. And albaigés, j. (1988) Application of Mussel Watch Concept in Studies of Hydrocarbons, PCBs and DDT in the Brazilian Bay of Todos os Santos (Bahia). Mar. Pollut. Bull., 19(11), 575-578.

Tavares, T. M; Costa, M. A., Beretta, M. (1997) Environmental Behaviour of Crop Protection Chemicals, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1997, IAEA- SM- 343/17, 321- 329.

Tavares, T. M; Costa, M. A., Beretta. (1999) Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management. Chemosphere, Mar 38(6), 1445-1452.

Tessler, M. G & Furtado, V. V. (1983) Dinâmica de sedimentação das feições de assoreamento da região lagunar Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo, Bolm. Inst. Oceanogr. São Paulo, 32(2) 117-124.

Tessler, M. G. (2001) Taxas de sedimentação hologênica na plataforma continental Sul do Estado de São Paulo, Tese de Livre-Docente, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 155p.

Tkalin, A. V (1996) Chlorinated hydrocarbons in coastal bottom sediments of the Japan sea. Environ. Pollut. 91 (2) 183-185

Thompson, S., Budzinnski, H., Garrigues, P., Narbonne, J.F. (1999) Comparison of PCB and DDT distribution between water-column and sediment-dwelling bivalves in Arcachon Bay, France. *Mar. Pollut. Bull.* 38(8), 655-662.

Tolosa, I., Bayona, J. M., Albaigés, J. (1995) Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 29 (10), 2519-2527.

Tommasi, L. R. (1984) Resíduos de praguicidas em águas e sedimentos de fundo do sistema Estuarino de Santos (SP). *Ciência e Cultura*, 37(6), 1001-1012.

UNEP (1991) Sampling of selected marine organisms and sample preparation for the analysis of chlorinated hydrocarbons Reference Methods For Marine Pollution Studies, Regional Seas, , No. 12, rev 2.

UNEP (1986) Determination of DDTs and PCBs in selected marine organisms by packed column gas chromatography. Reference Methods For Marine Pollution Studies, Regional Seas, 1986, No. 14, rev 1

UNEP (1988) Determination of DDTs and PCBs by capillary gas chromatography and electron capture detection. Reference Methods For Marine Pollution Studies, Regional Seas, No. 40

Villeneuve, J. P. & Mee, L. D. (1992) International Atomic Energy Agency. Report no 51, Wold-wide and Regional Intercomparison for the Compounds and Petroleum Hydrocarbons in Sediment Sample IAEA-357.

Verschuren, K. (2001) Handbook of environmental data on organic chemical. Serie in conjunction with environmental Magazine Dallas Texas. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons INC, New York.

Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M., Peakell D. B. (1996) Principles of ecotoxicology, School of animal am microbial Sciences, University of Reading, UK, Taylor & Francis, LTDA.

Wade & Cantillo, 1994. Use of standards and reference materials in the measurement of hydrocarbon residues. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 77, NOAA, Silver Spring, Maryland, March, 58 p.

Wade, T. J., Brooks, J. M., Kennicuutt II, M. C. McDonald, T. J., Sericano, J. L., Jackson, T. J. (1992) GERG trace Organic Contaminant Analytical Techniques. Geochemical and Environmental Research Group, Texas A&M University, College Station, TX. 121-129

Weber, R. R. (1992) Sistemas costeiros e oceânicos, *Química Nova*, 5(2), 137-143.

WHO (1989) DDT and its derivates: environmental aspects. Geneva, World Health Organization, Environment Health Criteria 083, 98 p.

WHO (1993) Polychlorinated biphenyls and terphenyls, second edition. Geneva, World Health Organization, Environment Health Criteria 140.

Wingand C., Stevenson, J. C. Cornwell, J. C. (1997) Effects of different submersed macrophytes on sediment biogeochemistry. *Aquat. Bot.*, 56, 233-244.

Yaobin, Q. (1999) Estudos sobre a variação temporal da composição de macroalgas marinhas em uma Baía poluída - o caso de Santos, Litoral de São Paulo, Brasil, Tese de Doutorado, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, p 139 + anexos.

Yogui, G. T (2002) Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos de costa de São Paulo (Brasil) e Ilha de Rei George (Antártica). Dissertação de mestrado do Instituto Oceanográfico da USP, 139 p.

Zambrone, F. A. D. (1986); Defensivos Agrícolas ou Agrotóxicos? Perigosa Família, *Ciência Hoje*, 4(22) 44-47.

Zar (1984) *Biostatistical analysis*, second edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, p 307-320, 570-571.

Zeng, E. Y., Venkatesan, M. I. (1999). Determination of sediment DDTs in the coastal ocean off southern California. *Sci. total Environment*, 229, 195-208.

Zhang, G., Min, Y. S. Mai, B. X. Sheng, G. Y. Fu, J. M. Wang, Z. S. (1999) Time trend of BHC and DDT in a sedimentary Core in Macao Estuary, Southern China. *Mar. Pollut. Bull.* 39 (1-12), 326-330.