

**PATRICK SIMÕES DIAS**

**Poluentes Orgânicos Persistentes na biota marinha do  
Arquipélago de São Pedro e São Paulo**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosalinda Carmela Montone

**São Paulo**

**2010**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO OCEANOGRÁFICO**

**Poluentes Orgânicos Persistentes na biota marinha do Arquipélago de  
São Pedro e São Paulo**

**Patrick Simões Dias**

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

Julgada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

---

Prof(a). Dr(a).

---

Conceito

---

Prof(a). Dr(a).

---

Conceito

---

Prof(a). Dr(a).

---

Conceito

Dedico todo o desenvolvimento deste trabalho ao meu amado irmão que infelizmente hoje se encontra somente em minhas lembranças pois é por ele que reluto, resisto e enfrento as adversidades da vida.

*“With you I could never be alone, my little brother”*

**ÍNDICE**

AGRADECIMENTOS .....	VI
RESUMO .....	VIII
ABSTRACT .....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS .....	X
ÍNDICE DE TABELAS .....	XI
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. O Arquipélago de São Pedro e São Paulo .....	1
1.2. Poluentes orgânicos persistentes (POPs) .....	3
1.3. Os organismos do ASPSP como bioindicadores de poluição .....	5
2. OBJETIVOS .....	9
2.1. Objetivo geral .....	9
2.2. Objetivos específicos .....	9
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	10
3.1. Área de Estudo.....	10
3.2. Amostragem .....	12
3.3. Cuidados Analíticos.....	14
3.3.1. Tratamento dos Reagentes Sólidos.....	15
3.3.2. Soluções Padrão .....	15
3.3.3. Curva analítica.....	16
3.4. Controle de Qualidade.....	17
3.4.1. Branco do Método.....	17
3.4.2. Branco Spike .....	18
3.4.3. Duplicatas da Amostra.....	18
3.4.4. Matriz Spike .....	18
3.4.5. Material de Referência Certificado (MRC) .....	19
3.4.6. Recuperação do Surrogate.....	19
3.4.7. Limites de Detecção e Quantificação do Método.....	20
3.5. Procedimento de Testes de Extração .....	22
3.5.1. Análises .....	22

3.5.2. Preparação das amostras para os testes de extração.....	23
3.5.3. Procedimento do Teste de Extração.....	23
3.5.4. Purificação do Extrato.....	24
3.5.5. Estimativa do peso lipídico .....	24
3.5.6. Análise dos compostos por cromatografia em fase gasosa (CG).....	25
3.5.7. Identificação.....	26
3.5.8. Testes de Extração .....	27
4. RESULTADOS .....	31
4.1. Ocorrência de POPs na Biota do ASPSP.....	31
4.1.1. Bifenilos Policlorados (PCBs) nos organismos em estudo .....	31
4.1.2. Pesticidas organoclorados (OCPs) nos organismos em estudo .....	41
4.1.2.1. Ciclohexanos.....	44
4.1.2.2. Ciclodienos – Clordanas e Drins .....	45
4.1.2.3. DDTs .....	46
4.1.2.4. Hexaclorobenzeno .....	49
4.1.3. Difenil Éter Polibromados (PBDEs) nos organismos em estudo.....	51
4.1.4. Dados comparativos de PCBs e DDTs .....	51
5. CONCLUSÕES .....	56
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58
ANEXO I – PLANILHAS .....	66
ANEXO II – CROMATOGRAMAS .....	74

## AGRADECIMENTOS

Em primeiríssimo lugar à minha namorada Luciana de Moura Bueno pelo amor, dedicação, companheirismo e enorme carinho que tem por mim. Saiba que a recíproca é totalmente e apaixonadamente verdadeira.

Aos meus pais pela vida e pelas experiências que nela me proporcionaram, proporcionam e proporcionarão por muito tempo ainda. Vocês são o meu desejo de crescer e continuar aprendendo. Não tenho palavras para agradecer todo o amor e orgulho que sinto por vocês.

À minha orientadora, Profa. Dr<sup>a</sup> Rosalinda Carmela Montone que me acolheu de braços abertos nessa nova empreitada da minha vida (afinal de contas não foi fácil sair da “calmaria” do campo para o “caos” urbano). Quero muito agradecer pela orientação, paciência, confiança e amizade que tanto contribuíram para o meu desenvolvimento científico e pessoal.

A todos os meus colegas de laboratório, Hiléia, Mauro, Fernanda, Diego, Ana Cecília, Paula, Amanda, Vinícius, Renato, Caio Augusto, Caio Vinícius, Felipe, Josi, Day e Silvio pelo companheirismo em todas os momentos nesse pequeno mundo que se chama LabQOM.

Ao “Senhor” Lourival (acho que ele não gosta muito quando o chamo assim!), grande salvador da pátria e paizão no laboratório, e que aliás por esse mesmo motivo sempre me faz lembrar meu pai, o mesmo jeito truncado, rústico e de voz gutural. Me divirto muito com você e me desculpe por possíveis transtornos criados no Laboratório (porque sei que devem ter ocorrido muitos). Prometo me vigiar e melhorar!

Aos Professores Doutores Rolf Roland Weber e Márcia Caruso Bicego pelos inúmeros momentos de aprendizado e descontração. Espero poder compartilhar muito mais desses momentos.

Ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo pelo apoio institucional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro na concessão da bolsa de mestrado.

E por último, mas não menos importante, um agradecimento especial à Dr<sup>a</sup> Satie Taniguchi pela enorme dedicação e total disposição em ensinar e por demonstrar extremas sabedoria, gentileza e generosidade não só para comigo, mas com certeza para com todos à sua volta. Obrigado mesmo Satie!

## RESUMO

Algumas ilhas oceânicas como o Arquipélago de São Pedro e São Paulo podem ser consideradas áreas remotas e preservadas devido a sua distância do continente. Entretanto, essas regiões não estão isentas da influência de agentes antrópicos oriundos das regiões costeiras, como é o caso dos poluentes orgânicos persistentes (POPs). A presente proposta visou determinar a ocorrência e distribuição de POPs na biota marinha, do Arquipélago de São Pedro e São Paulo. As extrações das amostras foram realizadas em micro-ondas e os pesticidas organoclorados e os PCBs/PBDEs foram analisados respectivamente por cromatografia a gás com detecção por captura de elétrons e espectrometria de massas. Os compostos predominantes foram os PCBs e os DDTs que apresentaram, respectivamente, as concentrações máximas de: 127,7 e 34,37 ng g<sup>-1</sup> para *Exocoetus volitans* (Peixe-voador), 98,15 e 8,89 ng g<sup>-1</sup> para *Sula leucogaster* (Atobá-marrom) e 90,5 e 18,86 ng g<sup>-1</sup> *Grapsus grapsus* (Aratu). Os baixos valores dos contaminantes sugerem um relativo grau de isolamento e preservação, porém a ocorrência e o perfil de distribuição dos PCBs sustenta a hipótese de que a principal fonte de contaminação em áreas remotas é o transporte atmosférico de longa distância, e demonstra a ubiquidade desses poluentes no ambiente marinho.

**Palavras-chave:** Organoclorados, PCBs, pesticidas, PBDEs, Arquipélago de São Pedro e São Paulo, biota marinha.



## ABSTRACT

Some oceanic islands, such as São Pedro e São Paulo Archipelago may be considered remote areas and preserved due to its distance from the mainland. However, these areas are not exempt from the influence of anthropogenic agents from coastal regions, such as persistent organic pollutants (POPs). This proposal aimed to determine the occurrence and distribution of POPs in marine biota of São Pedro e São Paulo Archipelago. Samples extractions were performed with microwave and organochlorine pesticides and PCBs/PBDES was respectively analysed by gas chromatography with electron capture detection and mass spectrometry. The predominant compounds were PCBs and DDTs that presented, respectively, the maximum concentrations 127.7 and 34.37 ng g<sup>-1</sup> to *Exocoetus volitans* (Flying fish), 98.15 and 8.89 ng g<sup>-1</sup> to *Sula leucogaster* (Brown Booby) and 90.5 and 18.86 ng g<sup>-1</sup> to *Grapsus grapsus* (Sally Lightfoot crab). The low levels of contaminants suggest a relative degree of isolation and preservation, but the occurrence and distribution profiles of PCBs supports the hypothesis that the main source of contamination in remote areas is long range atmospheric transport, and demonstrates the ubiquity of those pollutants in the marine environment.

**Keywords:** Organochlorines, PCBs, pesticides, PBDEs, São Pedro e São Paulo Archipelago, marine biota.

## Índice de Figuras

<b>Figura 3.1.</b> Localização do Arquipélago de São Pedro e São Paulo no Atlântico Equatorial.....	10
<b>Figura 4.1.</b> Distribuição percentual de grupos de PCBs para as três espécies em estudo.....	32
<b>Figura 4.2.</b> Concentração média (em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido) dos congêneres de PCBs identificados em <i>Exocoetus volitans</i> .....	37
<b>Figura 4.3.</b> Concentração média (em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido) dos congêneres de PCBs identificados em <i>Sula leucogaster</i> .....	38
<b>Figura 4.4.</b> Concentração média (em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido) dos congêneres de PCBs identificados em <i>Grapsus grapsus</i> .....	38
<b>Figura 4.5.</b> Valores comparativos de concentração em peso úmido e em peso lipídico para as espécies em estudo.....	40
<b>Figura 4.6.</b> Concentração média (em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido) de HCHs nas três espécies.....	44
<b>Figura 4.7.</b> Concentração média (em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido) de DDTs totais nas três espécies.....	47

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 3.1.</b> Sexo e material coletado de aratus ( <i>Grapsus grapsus</i> ) do ASPSP.....	13
<b>Tabela 3.2.</b> Sexo, estágio de maturidade e material coletado dos atobás-marrons ( <i>Sula leucogaster</i> ) do ASPSP.....	13
<b>Tabela 3.3.</b> Sexo, comprimento total, estágio de maturidade e tecido coletado de peixes-voadores ( <i>Exocoetus volitans</i> ) do ASPSP.....	14
<b>Tabela 3.4.</b> Limites de Detecção e de Quantificação dos OCPs em fígado (em ng g <sup>-1</sup> ).....	21
<b>Tabela 3.5.</b> Limites de Detecção e de Quantificação dos PBDEs em fígado (em ng g <sup>-1</sup> ).....	21
<b>Tabela 3.6.</b> Limites de Detecção e de Quantificação dos PCBs em fígado (em ng g <sup>-1</sup> ).....	22
<b>Tabela 3.7.</b> Congêneres de PCB e os três íons para cada nível de cloração.....	26
<b>Tabela 3.8.</b> Congêneres de PBDE e os três íons para cada nível de cloração.....	26
<b>Tabela 3.9.</b> Comparação da recuperação média de fortificações de PBDEs nos testes de extração em Micro-ondas e Soxhlet.....	27
<b>Tabela 3.10.</b> Comparação da recuperação média de fortificações de OCPs nos testes de extração em Micro-ondas e Soxhlet.....	28
<b>Tabela 3.11.</b> Comparação da recuperação média de fortificações de PCBs nos testes de extração em Micro-ondas e Soxhlet.....	29
<b>Tabela 4.1.</b> Intervalos e valores médios de concentrações de lipídios, PCBs e DDTs nas três espécies em ng g <sup>-1</sup> em peso úmido.....	31
<b>Tabela 4.2.</b> Concentração de PCBs em <i>Exocoetus volitans</i> , em ng g <sup>-1</sup> de peso úmido.....	35
<b>Tabela 4.3.</b> Concentração de PCBs em <i>Sula leucogaster</i> , em ng g <sup>-1</sup> de peso úmido.....	36

<b>Tabela 4.4.</b> Concentração de PCBs em <i>Grapsus grapsus</i> , em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido.....	37
<b>Tabela 4.5.</b> Concentração de OCPs em <i>Exocoetus volitans</i> , em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido.....	41
<b>Tabela 4.6.</b> Concentração de OCPs em <i>Sula leucogaster</i> , em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido.....	42
<b>Tabela 4.7.</b> Concentração de OCPs em <i>Grapsus grapsus</i> , em $\text{ng g}^{-1}$ de peso úmido.....	43
<b>Tabela 4.8.</b> Valores médios Comparativos de PCBs e DDTs nas três espécies em $\text{ng g}^{-1}$ em peso úmido.....	52
<b>Tabela 4.9.</b> Concentrações totais de PCBs e DDTs em organismos de diversas Ilhas Oceânicas ( $\text{ng g}^{-1}$ em peso úmido).....	53

## 1. Introdução

### 1.1. O Arquipélago de São Pedro e São Paulo

O Arquipélago de São Pedro e São Paulo (ASPSP) é formado por um grupo remoto de ilhotas rochosas (seis ilhas maiores, quatro menores e várias pontas de rocha, apresentando uma área total emersa de 17.000 metros quadrados) e representa o único conjunto de ilhas oceânicas brasileiras no Hemisfério Norte e também um dos pontos mais avançados no Oceano Atlântico. O isolamento geográfico do ASPSP (coordenadas: 00°55'08" N, 29°2 0'35"O) e a composição e características da flora e fauna local, tem sido a motivação de várias expedições científicas e de prospecção pesqueira que visitam o Arquipélago desde o século passado.

O descobrimento do ASPSP ocorreu ainda no século XV, uma vez que em 1583 o local já constava em carta náutica de Mercator, um mapa editado para a orientação de navegadores europeus. Nos últimos 300 anos, a área foi visitada periodicamente por navegadores aventureiros e cientistas. A visita mais famosa foi do naturalista Charles Darwin, em fevereiro de 1932, a bordo navio Beagle. Outros registros de embarcações na área incluem o Navio Erebus, em novembro de 1939, o HMS Challenger, em agosto de 1873. O Valhalla, em dezembro de 1902 e o Quest, em novembro de 1921. Na década de 30, a equipe do navio Belmonte da Marinha do Brasil, instalou um farol, que poucos anos depois foi danificado pelos frequentes abalos sísmicos. Várias décadas depois, a região foi visitada pela tripulação das embarcações Owen em novembro de 1960, da Atlantis II, em março de 1966 e da Bransfield, em maio de 1971 que realizaram os primeiros censos das populações de aves marinhas locais. Em setembro de 1979, pesquisadores ingleses da Universidade de Cambridge também realizaram diversos estudos na área, além de outras expedições que geraram publicações principalmente sobre a ictiofauna da área (Oliveira *et al.*, 1997, Both & Freitas, 2004).

As primeiras atividades pesqueiras registradas nas vizinhanças do Arquipélago de São Pedro e São Paulo começaram no final da década dos anos

cinquenta, sob um acordo de pesca da frota japonesa que atuou na área por um período de quatro anos. O registro de embarcações nacionais pertencentes à frota lagosteira iniciou-se a partir de 1976, relatando posteriormente a presença de frotas de captura de peixes pelágicos e semipelágicos de grande porte, pertencentes aos estados nordestinos, e principalmente representada por frotas pesqueiras do Rio grande do Norte (Oliveira *et al.*, 1997).

Desde então, várias campanhas foram feitas com o intuito de obter informação sobre as espécies de interesse comercial ocorrentes na Zona Econômica Exclusiva (ZEE), sendo o conhecimento biótico e abiótico da área, incluídos dentro de um grande projeto de pesquisa denominado REVIZEE (Recursos Vivos da Zona Econômica Exclusiva).

Em junho de 1998, a Marinha do Brasil inaugurou uma estação científica na Ilhota Belmonte, com o objetivo de garantir a exploração exclusiva dos recursos naturais existentes no raio de 200 milhas náuticas ao redor do Arquipélago (o que representa um acréscimo de cerca de 450.000 quilômetros quadrados de área marítima na Zona Econômica Exclusiva – ZEE) e também possibilitar o desenvolvimento e pesquisas científicas na área. A partir dessa data, expedições periódicas de pesquisadores têm sido realizadas com a finalidade de viabilizar a habitação local e também desenvolver projetos de pesquisa na área.

Em função de seu posicionamento geográfico entre os dois hemisférios e entre os continentes americano e africano, o ASPSP exerce forte influência no ciclo de vida de várias espécies migratórias, principalmente peixes. Em decorrência de seu isolamento geográfico, o ASPSP apresenta elevado grau de endemismo de peixes e caracteriza-se também como área de grande importância para a biodiversidade. Devido à sua importância ecológica, econômica e sua fragilidade, o ASPSP é uma área de proteção ambiental (Decreto federal nº 92.755 de 05.06.1986) (Barbosa Filho, 2004).

Devido a sua distância a região do ASPSP constitui-se também em um importante local para o estudo de níveis de linha de base para diversos poluentes ambientais.

Entre esses poluentes ambientais destacam-se os poluentes orgânicos persistentes (POPs).

## **1.2. Poluentes orgânicos persistentes (POPs)**

Os poluentes orgânicos persistentes incluem substâncias sintéticas pertencentes a diferentes grupos químicos e, dentre um grande número, a Convenção de Estocolmo estabeleceu uma lista de 12 POPs prioritários, que são os mais persistentes e bioacumuláveis, sendo oito pesticidas organoclorados (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, Heptacloro, DDT, Toxafeno e Mirex), dois produtos industriais (bifenilos policlorados (PCBs) e Hexaclorobenzeno (HCB), o qual também tem ação inseticida) e dois resíduos de atividades humanas não intencionais (dioxinas e furanos). Os bifenilos policlorados (PCBs) e os pesticidas organoclorados fazem parte do grupo de hidrocarbonetos clorados de alto peso molecular, capazes de permanecer no ambiente marinho por um longo tempo e de acumular em tecidos animais. Esses POPs não são facilmente degradados por oxidação química ou ação bacteriológica, além de possuírem grande potencial para causar danos aos organismos e aos ecossistemas, mesmo em baixas concentrações (Clark, 2001). Em mamíferos esses compostos podem causar deformações no fígado e são responsáveis por aberrações no metabolismo de cálcio em certas espécies de aves afetando a espessura da casca dos ovos (Mellink *et al.*, 2009). Os compostos que apresentam peso molecular mais alto são particularmente importantes, devido a alta lipossolubilidade e consequente acumulação em tecidos animais e biomagnificação na cadeia trófica.

Os PCBs formam um grupo de 209 compostos orgânicos que podem ter 1 a 10 cloros. Entre as principais características, além das citadas acima pode-se destacar: alta constância dielétrica e resistências a altas temperaturas. Devido a essas propriedades eles foram usados em transformadores e capacitores, como fluídos isolantes, tintas e vernizes, borracha e resinas de poliéster, retardantes de chama e aditivos de óleos lubrificantes. Além disso, também foram usados como agente sinérgico para aumentar o período de vida ativo dos pesticidas

organoclorados (Clark *op. cit.*). Bifenilos policlorados foram utilizados industrialmente até a década de 1970, quando foram então proibidos (Endo *et al.*, 2005).

O grupo dos pesticidas organoclorados (OCPs) apresenta um grande número de substâncias com considerável diversidade de estruturas, propriedades e usos. Dentre estes, estão alguns dos compostos mais amplamente utilizados no mundo ao longo das últimas décadas e seus metabólitos, sendo os DDTs (*o,p'*-DDD; *p,p'*-DDD; *o,p'*-DDE; *p,p'*-DDE; *o,p'*-DDT; *p,p'*-DDT), HCHs [*alfa*-HCH; *beta*-HCH; *gama*-HCH (Lindano); *delta*-HCH], drins, (Aldrin, Dieldrin, Endrin e Isodrin), clordanas (*cis*-clordana; *trans*-clordana; heptacloro; heptacloro epóxido) e HCB (hexaclorobenzeno). Esses pesticidas têm o seu uso restrito em muitos países, inclusive no Brasil, e estão entre os compostos orgânicos mais estudados no ambiente marinho (Jones & Voogt, 1999).

Outros compostos como os Difenil Éter Polibromados (PBDEs) também são citados como contaminantes ambientais emergentes e podem vir a ser inclusos na lista dos POPs. Os PBDEs são compostos usados como retardantes de chama em vários produtos como plásticos, têxteis, móveis, eletro-eletrônicos, entre outros (de Wit, 2002). Existem teoricamente 209 congêneres de PBDEs, sendo que foram produzidos principalmente na forma de três misturas técnicas: pentaBDE, octaBDE e decaBDE (Rahman *et al.*, 2001). A mistura de pentaBDE foi usada principalmente na manufatura de espumas flexíveis de poliuretano, sendo a espuma de poliuretano usado para fazer cadeiras, poltronas, sofás, colchões, cortinas, entre outros produtos para casas e escritórios. A mistura de octaBDE na manufatura de polímeros a base de acrilonitrila-butadieno-estireno usado em monitores de computador e em outros aparelhos eletrônicos correlatos (WHO, 1994). A mistura de decaBDE destaca-se por ser atingir até 83% de toda a produção mundial de PBDEs e é usada principalmente em têxteis e em plásticos de alta densidade para sets de televisões e computadores e outros equipamentos eletrônicos (Rahman *op. cit.*).

Assim como os demais POPs os PBDEs são resistentes à degradação e também hidrofóbicos (valores de log Kow entre 4 e 10), sendo que a solubilidade



na água e o vapor de pressão diminuem com o aumento no número de bromos na molécula (WHO, 1994; Wong *et al.* 2001). Além disso, são compostos persistentes que bioacumulam e biomagnificam através da cadeia trófica. Apesar do grande tamanho da molécula, apresentam fatores de bioacumulação maiores que os PCBs de hidrofobicidade similar. Esses compostos apresentam uma toxicidade aguda e uma exposição prolongada pode afetar a função tireóide e causar desordens neurológicas bem como efeitos estrogênicos e hepáticos (de Boer *et al.*, 2000). Além disso, um efeito sinérgico com compostos parecidos com dioxinas ou outros POPs não podem ser excluídos.

Os POPs são ubíquos e estão presentes em todos os compartimentos do ecossistema global (Salgado, 2002) sendo assim regiões remotas como o ASPSP não estão isentas da influência destes compostos uma vez que os mesmos podem ser facilmente emitidos para a atmosfera e integrar um processo cíclico de contaminação global, uma vez que o transporte atmosférico é, portanto, a principal via de entrada no ecossistema marinho, atingindo regiões remotas como ilhas oceânicas (Harvey & Steinhauer, 1973).

### **1.3. Os organismos do ASPSP como bioindicadores de poluição**

Diversos organismos podem ser utilizados para monitorar as concentrações de poluentes orgânicos no ambiente marinho, como as aves e os peixes. Segundo Furness & Camphuysen (1997) as aves são fáceis de identificar, sua classificação e sistemática são bem estabelecidas e tendem a ocupar posições superiores na cadeia alimentar acumulando compostos como os organoclorados e são sensíveis também a diversas mudanças no ambiente. Ainda segundo Furness & Camphuysen o período de vida das aves também pode ser útil para integrar os efeitos do “stress” ambiental ao longo do tempo, dando a possibilidade de medir a poluição por um período de um ano ou mais. Particularmente as aves oceânicas migratórias têm oportunidades para acumular poluentes orgânicos devido ao seu longo tempo de vida e migração a longa distância (Guruge *et al.*, 2001).

Apesar de o ASPSP possuir uma área extremamente restrita (1,7 km<sup>2</sup>), abriga uma fauna permanente constituída por três espécies de aves nidificantes: o atobá marrom (*Sula leucogaster*) e viuvinhas (*Anous minutus* e *A. stolidus*). O arquipélago serve também como área de pouso para algumas aves de hábito temporário, como garças (*Egretta thula* e *Bubulcus ibbis*) e outras duas espécies de atobás (*Sula sula* e *Sula dactylaria*) (Barbosa Filho, 2004). A avifauna nidificante do Arquipélago desempenha um importante papel na cadeia trófica local, na qual atuam como predadores de topo e remineralizadores. Do total das aves nidificantes no ASPSP, 71,5% está concentrada na ilha Belmonte e o restante está distribuído entre as outras cinco ilhotas. A área apropriada para pouso e, sobretudo, nidificação das aves é restrita devido ao alcance das ondas e a variação da maré. A população de *S. leucogaster* e *A. stolidus* ocupam principalmente a Belmonte, mas em áreas diferentes. Nesta ilha observa-se um denso ninhal de *S. leucogaster* enquanto as *A. minutus* encontram-se em maiores concentrações nas ilhotas adjacentes, onde se localiza sua área reprodutiva. Acredita-se que o tamanho da população de *Anous minutus* seja limitado pela disponibilidade e qualidade de locais para reprodução.

Both & Freitas (2004) revisaram o status das aves marinhas do ASPSP, apresentando dados de censos realizados em 1999 e 2000, comparando-os com as contagens das aves realizadas nos 40 anos anteriores. Observaram que a população dessas aves apresentava oscilações, porém permanecendo relativamente estável em longo prazo. Em trabalho posterior realizado por Barbosa Filho (2004) observou-se uma constância na ocupação dos territórios de *Sula leucogaster*, através dos censos de monitoramento de ninho e território. Os casais de *S. leucogaster* ocuparam continuamente seus territórios e produziram ovos e ninhegos em todos os meses com maior intensidade em setembro (2001) e no período de março a maio (2002).

A dieta alimentar dessas espécies de aves é constituída principalmente por peixes voadores (*Cypselurus cyanopterus*, *Exocoetus volitans* e *Oxyporhamphus micropterus*), que representam 93% da frequência de amostras regurgitadas (Naves, *et al.*, 2002; Vaske Jr *et al.*, 2005) e que por sua vez também possuem

dieta bem estabelecida, caracterizada principalmente por crustáceos pelágicos, ovos e larvas de peixes pelágicos e zooplâncton.

Acredita-se que a grande abundância de peixes-voadores na área (principalmente *Cypselurus cyanopterus* e *Exocoetus volitans*), no período de novembro a fevereiro, deve-se ao fato de as espécies utilizarem a superfície das rochas que formam o ASPSP para fixar seus ovos durante o período de desova, o que serve de alimento para peixes maiores como a albacora de laje (*Thunnus albacares*) e a cavala-empinge (*Acanthocybium solandri*). A ocorrência de grandes peixes predadores na área é extremamente importante para as aves marinhas locais principalmente para as viúvinhas (*Anous minutus* e *A. stolidus*) que são forrageadoras de superfície. Quando o alimento não está diretamente disponível, essas aves dependem principalmente dos peixes voadores e das lulas que são forçados a se deslocar à superfície quando perseguidos por predadores como grandes peixes e baleias. Geralmente a principal estratégia alimentar de aves marinhas tropicais que se alimentam em águas com produtividade relativamente baixas é forragear em associação com grandes peixes, principalmente atuns (Both & Freitas, 2004).

As espécies de peixes pelágicos mais capturados pelas frotas comerciais nas águas do arquipélago de São Pedro e São Paulo pertencem à família Scombridae, destacando-se os atuns (*Thunnus albacares*, *T. Obesus* e *T. Alalunga*) e a cavala (*Acanthocybium solandri*) (Pinheiro, 2004).

Em decorrência de sua grande distância da costa, o ASPSP apresenta um elevado grau de endemismo, como por exemplo, os peixes *Stegastes sanctpauli* (espécie ameaçada de extinção), *Enneanectes Smith*, *Chaetodon obliquus*, *Anthias salmonpunctata* e, ainda o não tão conhecido *Emblemariopsis* sp., que só existe no ASPSP. Outro exemplo do efeito do isolamento do ASPSP, é o aparecimento do *Hollocanthus ciliares* (Peixe-anjo-rainha) de cores branca e azul, e a variedade albina do *Chromis multilineata* (Feitoza et al., 2003; Campos, 2004).

O aratu, *Grapsus grapsus*, uma das duas principais espécies de crustáceos presentes no ASPSP, ocupa praticamente toda a superfície emersa das ilhas, com cerca de mais de 5000 indivíduos observados circulando pela ilha Belmonte e

possui um importante papel na teia trófica local. A dieta dos mesmos caracteriza-se principalmente de algas e matéria orgânica em decomposição, restos de peixes, filhotes de aves e outros indivíduos da mesma espécie (SECIRM, 2009).

Com uma dieta onívora característica de crustáceos decápodos, os aratus apresentam uma grande diversidade de métodos de obtenção de alimento, variando em predação, saprofagia, oportunismo e detritívora, podendo ocupar variadas posições tróficas nas cadeias alimentares aquáticas (Carqueija & Gouveia, 1998).

Nas águas agitadas que circundam as ilhas deste arquipélago, algumas espécies marinhas pouco comuns (e.g.: o tubarão-baleia) são encontrados com relativa frequência nas suas imediações, conjuntamente com os golfinhos, tubarões, raias mantas, barracudas, entre outras (Campos, 2004).

A presente proposta está inserida dentro do projeto “Interações entre parâmetros abióticos e bióticos e suas influências na produtividade na área circundante do Arquipélago de São Pedro e São Paulo” financiado pelo CNPq – processo: 55.8469/2005-1, e contribuirá também para o levantamento de base de dados para o Programa Arquipélago e Ilhas Oceânicas.

Os resultados obtidos serão importantes contribuir com o estudo dos POPs em regiões oceânicas e para avaliar a suscetibilidade do ecossistema local com relação a outros poluentes orgânicos que podem ser levados via transporte de longa distância.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo geral**

Determinar as concentrações dos poluentes orgânicos persistentes (POPs), tais como os Pesticidas Organoclorados (OCPs), Bifenilos Policlorados (PCBs) e Difenil Éter Polibromados (PBDEs), em organismos (tecidos de aves, peixes e crustáceos) na Ilha Belmonte e arredores do Arquipélago São Pedro e São Paulo.

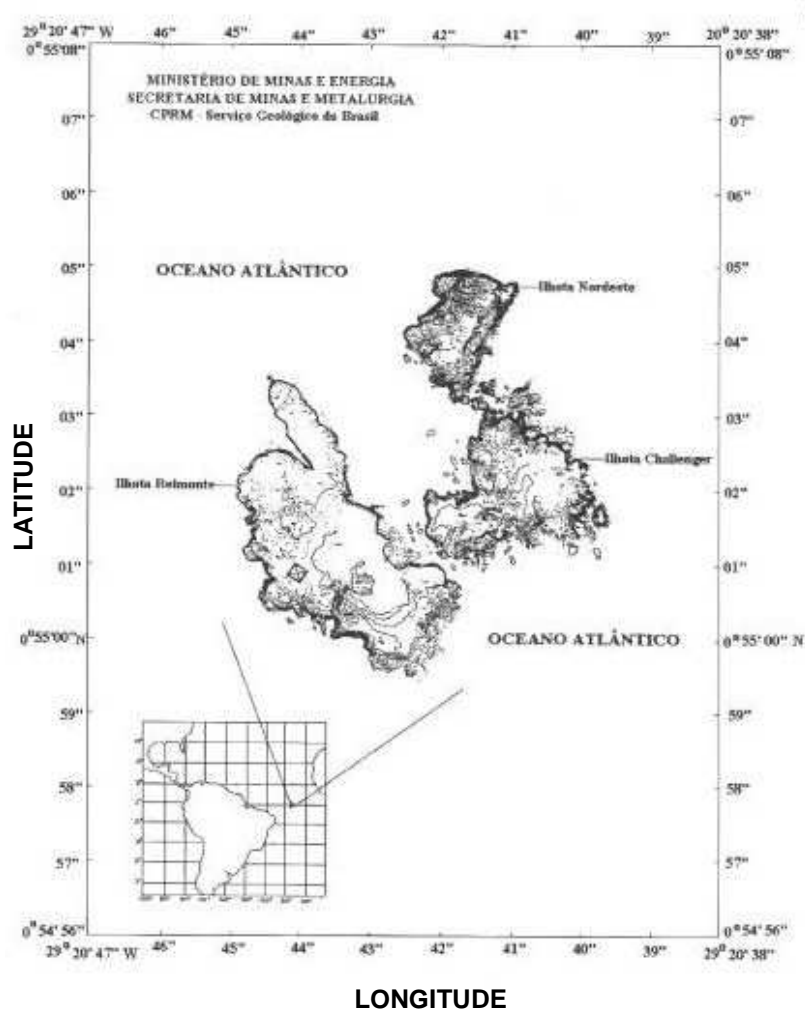
### **2.2. Objetivos específicos**

- Determinar as concentrações de PCBs, OCPs e PBDEs nos tecidos dos organismos na Ilha Belmonte e arredores do Arquipélago São Pedro e São Paulo.
- Estabelecer possíveis relações entre as concentrações de PCBs, OCPs e PBDEs e os diferentes níveis da teia trófica.
- Avaliar a aplicabilidade dos organismos locais como indicadores de poluição de POPs para monitoramento da região do ASPSP.
- Contribuir com o estudo dos POPs para regiões remotas como o Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

### 3. Material e Métodos

#### 3.1. Área de Estudo

O Arquipélago de São Pedro e São Paulo ( $0^{\circ}55'02''N$ ,  $29^{\circ}20'42''W$ ) é formado por cinco pequenas ilhas rochosas principais, com área total emersa de  $1,7 \text{ Km}^2$  (Figura 3.1) e localiza-se a 100 Km ao norte da Linha do Equador, a uma distância de 670 Km do Arquipélago de Fernando de Noronha e a 1010 Km da costa do Estado do Rio Grande do Norte (SECIRM, 2009). Constitui um pico emerso de afloramento rochoso submarino, que se ergue de uma profundidade de 4 mil metros e que faz parte da cordilheira Meso-Altântica (HÉKNIAN *et al.*, 2000).



**Figura 3.1.** Localização do Arquipélago de São Pedro e São Paulo no Atlântico Equatorial. Fonte: Ministério de Minas e Energia – CPRM

As quatro ilhas maiores (Belmonte, Sudeste, Nordeste e Cabral) formam uma enseada com forma de ferradura, com dimensões médias de 100 m de comprimento, 50 m de largura, e 8 m de profundidade, e estão separadas entre si por estreitos canais. O fundo da enseada é constituído por sedimentos provenientes da atividade biológica e da desagregação das rochas que constituem o arquipélago (SECIRM, 2009).

Em função de sua posição remota e estratégica no meio do Oceano Atlântico Equatorial, o ASPSP possui uma grande importância como local de alimentação e rota migratória para um grande número de espécies de peixes que se deslocam entre os continentes africano e sul-americano, constituindo-se em uma importante área pesqueira da Zona Econômica Exclusiva (ZEE) do nordeste do Brasil (Pinheiro, 2004).

Os alísios do sudeste são os ventos predominantes da região, principalmente durante o inverno austral (agosto) quando o centro de alta pressão de Santa Helena encontra-se na sua posição mais setentrional e é mais intenso. Nessa época a Zona de Convergência intertropical (ZCIT) apresenta seu desenvolvimento máximo cobrindo toda a extensão da bacia Atlântica entre 4°N e 6°N à oeste e 10°N e 15°N à leste, limite norte dos alísios do sudeste, bem mais fortes durante essa estação do ano (Riehl, 1979; Tchernia, 1980).

Durante o verão austral (fevereiro), o centro de alta pressão situa-se mais ao sul, quando é menos intenso. Os alísios do sudeste são, então, mais fracos e se encontram sobre o equador com os alísios do nordeste à oeste de 30°W, formando a frente intertropical. A zona de estudo encontra-se assim sob a ação deste regime de ventos e a ZCIT confinada à leste desse meridiano. No seu interior os ventos são fracos e variam constantemente de direção. Este cinturão de baixa pressão formado pela frente intertropical e pela ZCIT é caracterizado por um tempo constantemente nublado, apresentando em alguns pontos, médias anuais de precipitação acima de 2.000 mm. Por outro lado, os centros de alta pressão norte (Açores) e sul (Santa Helena) apresentam tempo estável com poucas nuvens, boa visibilidade e baixos níveis de precipitação, que variam em torno de 100 e 150 mm/ano (Riehl *op. cit.*; Tchernia, *op. cit.*).

O sistema de correntes no oceano Atlântico está associado à circulação dos ventos, os quais determinam em cada hemisfério, um movimento rotatório anticiclônico conhecido como giro. Na área de estudo a principal corrente é a Corrente Sul Equatorial (CSE) que possui uma direção geral leste-oeste bifurcando-se nas imediações do cabo de São Roque onde dá origem à Corrente Norte do Brasil (CNB) e a Corrente do Brasil (CB). A primeira, mais forte, segue ao longo da costa brasileira em direção ao hemisfério norte, levando consigo a maior parte das águas transportadas pela CSE. A segunda, que toma uma direção sul, segue paralela à costa sendo considerada uma corrente fraca se comparada às outras correntes situadas nas proximidades da borda leste dos continentes (Peterson & Stramma, 1991; Stramma, 1991).

A maré no local é semidiurna, com amplitude de 2,5 m. As temperaturas superficiais do mar variam entre 26°C e 27,5°C. A estrutura térmica da coluna d'água na região do ASPSP apresenta pequenas variações entre o primeiro e o último trimestre do ano. Não existem evidências de que exista ressurgência topográfica nas adjacências do ASPSP (Barbosa Filho, 2004).

Existem cinco (5) massas de água predominantes no Atlântico equatorial, sendo estas de superfície para o fundo: Água Equatorial Superficial (EAS), Água central do Atlântico Sul (ACAS), Água Antártica Intermediária (AAI), Água profunda do Atlântico Norte (APAN) e Água Antártica do Fundo (AAF) (REVIZEE, 1996).

### **3.2. Amostragem**

Amostras de peixe-voador (*Exocoetus volitans*), aratu (*Grapsus grapsus*) e atobá-marrom (*Sula leucogaster*) foram coletadas no período de 03 de março de 2009 a 18 de março de 2009 durante a Expedição 276 do Arquipélago de São Pedro e São Paulo - Programa Pró-arquipélago para posterior análise como parte do plano de pesquisa para avaliação do nível de contaminantes orgânicos nos organismos dos arredores do ASPSP.

Treze indivíduos da espécie *Grapsus grapsus* foram capturados nos arredores da Ilha Belmonte, onde se situa a base de expedição, com utilização de



rede entomológica (puçá). Os dados dos crustáceos estão apresentados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Sexo e material coletado de aratus (*Grapsus grapsus*) do ASPSP.

Amostra	Sexo	Maturidade	Material Coletado	Largura da Carapaça (mm)
GG01	Fêmea	Adulto	Animal inteiro	47
GG02	Fêmea	Adulto	Animal inteiro	52
GG03	Macho	Adulto	Animal inteiro	78
GG04	Macho	Adulto	Animal inteiro	72
GG05	Macho	Adulto	Animal inteiro	85
GG06	Macho	Adulto	Animal inteiro	96
GG07	Macho	Adulto	Animal inteiro	77
GG08	Macho	Adulto	Animal inteiro	89
GG09	Macho	Adulto	Animal inteiro	66
GG10	Macho	Adulto	Animal inteiro	98
GG11	Fêmea	Adulto	Animal inteiro	51
GG12	Fêmea	Adulto	Animal inteiro	49
GG13	Fêmea	Adulto	Animal inteiro	53

Dois aves espécie *Sula leucogaster* encontradas mortas nos ninhos foram coletadas na Ilha Belmonte. Os dados das aves estão listados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Sexo, estágio de maturidade e material coletado dos atobás-marrons (*Sula leucogaster*) do ASPSP.

Amostra	Sexo	Estágio de maturidade	Material Coletado
SL01	Indeterminado	Juvenil-Ninhego estágio 4	Fígado/Músculo
SL02	Indeterminado	Juvenil-Ninhego estágio 3	Fígado/Músculo

Vinte e nove indivíduos da espécie *Exocoetus volitans*, sendo 8 fêmeas e 21 machos foram coletados por barcos pesqueiros ao redor do ASPSP. Os dados dos peixes-voadores estão apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3.** Sexo, comprimento total, estágio de maturidade e tecido coletado de peixes-voadores (*Exocoetus volitans*) do ASPSP.

Amostra	Sexo	Estágio de maturidade	Tecido	Comprimento total (cm)
EV01	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	31,4
EV02	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	34,2
EV03	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	34,2
EV04	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	35,0
EV05	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	34,0
EV06	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	33,6
EV07	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	33,0
EV08	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	34,2
EV09	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	33,2
EV10	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	34,8
EV11	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	30,6
EV12	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	33,0
EV13	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	34,0
EV14	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	32,6
EV15	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	33,0
EV16	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	33,8
EV17	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	30,8
EV18	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	33,0
EV19	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	32,8
EV20	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	32,0
EV21	Fêmea	Adulto	Fígado/Músculo	37,8
EV22	Fêmea	Adulto	Fígado/Músculo	36,0
EV23	Fêmea	Adulto	Fígado/Músculo	38,6
EV24	Fêmea	Adulto	Fígado/Músculo	38,4
EV25	Macho	Adulto	Fígado/Músculo	35,4
EV26	Fêmea	Adulto	Fígado/Músculo	39,2
EV27	Fêmea	Adulto	Fígado/Músculo	38,2
EV28	Fêmea	Adulto	Fígado/Músculo	38,0

Todo o material coletado foi armazenado separadamente em papel alumínio, identificado e congelado para transporte.

### 3.3. Cuidados Analíticos

Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada com detergente Extran alcalino Merck e enxaguada em água corrente. Depois de seca foi coberta com alumínio e levada a mufla durante 4 horas a 450 °C. Vidrarias volumétricas que

não podiam ser mufladas foram enxaguadas com os solventes diclorometano e n-hexano antes do uso.

Os solventes utilizados, marca J. T. Baker (grau resíduos Pesticidas) eram de altíssimo grau de pureza e portanto apropriados para os procedimentos desenvolvidos no presente trabalho.

### **3.3.1. Tratamento dos Reagentes Sólidos**

Os reagentes sólidos utilizados da Merck (sulfato de sódio usado para desidratar as amostras durante a etapa de extração; sílica gel e alumina neutra para preenchimento das colunas de adsorção durante purificação dos extratos) foram calcinados em mufla a pelo menos 450 °C durante 4 horas e posteriormente estocados em apropriados frascos de vidro tampados e logo em seguida guardados em dessecadores. A passagem da sílica e da alumina pela mufla, para que sejam eliminados quaisquer resíduos orgânicos que possam interferir nas análises, faz com que estes reagentes sejam completamente ativados. Porém estes compostos são utilizados a 5% de desativação, para melhor desempenho nas análises (deixando alguns sítios menos polares, do contrário seria necessário um solvente mais polar para obviamente eluir os compostos mais polares, além de poder aumentar a quantidade de interferentes). Portanto são adicionados 5% em massa de água ultra-pura Milli-Q, extraída cinco vezes com o mesmo n-hexano de grau de pureza para análise de resíduos orgânicos.

### **3.3.2. Soluções Padrão**

As soluções de padrões organoclorados e organobromados utilizadas foram adquiridas do laboratório internacional *AccuStandard* (EUA). A partir desses padrões certificados foram preparadas cinco tipos de soluções: as misturas com padrões externos, sendo uma para PCBs, uma para pesticidas e uma para PBDEs, a solução de surrogates e o padrão interno (PI).

A mistura de PCBs continha 51 congêneres, com compostos contendo de 2 a 10 átomos de cloro. A mistura de pesticidas continha os DDTs e seus metabólitos (*o,p'*-DDD; *p,p'*-DDD; *o,p'*-DDE; *p,p'*-DDE; *o,p'*-DDT; *p,p'*-DDT), HCHs [*alfa*-HCH; *beta*-HCH; *gama*-HCH (Lindano); *delta*-HCH]; clordanas (*cis*-clordana; *trans*-clordana; Heptacloro; Heptacloro epóxido), drins (Aldrin; Isodrin; Dieldrin; Endrin), Endossulfans I e II, Hexaclorobenzeno (HCB), Metoxicloro e Mirex, totalizando 25 compostos. A mistura de PBDEs continha 7 congêneres, com compostos contendo de 3 a 7 átomos de Bromo. Todas as misturas dos padrões externos de cada classe possuíam concentração de  $1,0 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  para cada congêneres.

A solução Surrogate continha o PCB 103 e o PCB 198 e a solução de Padrão Interno (PI) continha o composto TCMX (2,3,5,6-tetracloro-*m*-xileno), todas em concentração de  $1,0 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ .

### 3.3.3. Curva analítica

As curvas analíticas para os PCBs, PBDEs e OCPs foram construídas segundo método matemático conhecido como regressão linear, com nove pontos, nas seguintes concentrações: 1, 5, 10, 20, 50, 80, 100, 150 e  $200 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ . Foi considerado um coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ) maior ou igual a 0,995, Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (Ribani *et al.*, 2004).

A quantificação foi feita pelo método de padronização interna, calculando-se razões entre os surrogates e os compostos de interesse, baseada nas curvas analíticas montadas com as nove concentrações citadas acima para cada grupo de compostos.

As curvas eram verificadas periodicamente recalculando-se seus próprios pontos e consideradas apropriadas para o uso analítico se apresentasse um fator de resposta com menos de 25% de variação.

### 3.4. Controle de Qualidade

O controle de qualidade é uma ferramenta adequada para assegurar a eficiência das técnicas analíticas empregadas na análise dos compostos de interesse, pois garante a qualidade e confiabilidade dos resultados em termos de identificação e quantificação avaliando a precisão, exatidão, seletividade e sensibilidade do método. Os parâmetros e procedimentos definidos para avaliação do controle de qualidade foram baseados em Wade & Cantillo (1994) e estão descritos a seguir.

Para o desenvolvimento do controle de qualidade no presente trabalho foram utilizadas alíquotas de amostras de fígado de peixe-voador (*Exocoetus volitans*) coletado durante a 276ª expedição ao ASPSP.

#### 3.4.1. Branco do Método

O Branco do método é qualquer matriz isenta dos compostos de interesse submetida a análise de forma a detectar qualquer contaminante proveniente do procedimento analítico capaz de inviabilizar a detecção e quantificação dos compostos de interesse, seja pela inserção de impurezas durante o procedimento ou mesmo pela pré-existência de interferentes no material analítico. Realizando-se a análise de branco com o Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) utilizado na maceração conforme metodologia empregada, pode-se estabelecer o grau de contaminação e o nível de interferentes a que as amostras restantes estão sujeitas.

O Branco aceitável não pode apresentar mais de três interferentes coeluentes aos analitos e seu nível não pode ser mais que 3 vezes o limite de detecção do método.

A contaminação apresentada na análise de um branco aceitável é considerada como correspondente à contaminação do método e, portanto supostamente adquirida por todas as amostras nas eventuais etapas da análise. Com base nessa premissa emprega-se como procedimento padrão descontar tal contaminação do resultado das amostras.

### 3.4.2. Branco Spike

Para avaliar o comportamento dos analitos sem a influência da matriz foi adicionada uma mistura dos mesmos em concentração conhecida ao sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) utilizado como branco no procedimento de análise.

A precisão da análise foi calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$E (\%) = \left( \frac{Cr - Cc}{Cr} \right) \times 100$ , onde Cr é concentração real e Cc é concentração calculada.

Consideram-se aceitáveis erros abaixo de 50%.

### 3.4.3. Duplicatas da Amostra

A amostra duplicata é útil para a demonstração da homogeneidade e precisão analítica do método e é preparada executando-se todos os procedimentos de extração e purificação em uma replicata de uma amostra escolhida randomicamente.

A análise da duplicata deve apresentar um percentual relativo da diferença (PRD) menor ou igual a 25% calculado pela seguinte equação:

$$PRD (\%) = \left\{ \frac{(Cma - Cmd)}{(Cma + Cmd)} \right\} \times 100, \text{ onde } Cma \text{ é a concentração medida do}$$

analito na amostra e Cmd é a concentração medida do analito na amostra duplicata.

### 3.4.4. Matriz Spike

Através da fortificação dos analitos em concentração conhecida numa porção de amostra pode-se avaliar a eficiência do método de análise na presença de uma matriz representativa. Essa eficiência é caracterizada pela medida da recuperação percentual dos analitos adicionados e como tal é considerada

aceitável se contiver 80% dos analitos adicionados numa faixa de recuperação entre 60% e 120%.

### **3.4.5. Material de Referência Certificado (MRC)**

Através da análise do material de referência certificado (MRC) pelo método de trabalho pode-se assegurar um maior grau de confiança no resultado, uma vez que o MRC é uma amostra bem caracterizada com relação à presença e quantidade dos analitos de interesse e com valores de incerteza certificados.

Foi utilizado como material de referência certificado gordura de baleia - Whale Blubber SRM1945 - (SRM/NIST – *Standard Reference Material/National Institute of Standards and Technology*) e foram considerados aceitáveis resultados de análises que estivessem próximos aos valores certificados com erro máximo de  $\pm 30\%$ .

Com base nesse parâmetro as análises realizadas pela metodologia proposta foram satisfatórias apresentando resultados dentro do intervalo de confiança pré-estabelecido.

### **3.4.6. Recuperação do Surrogate**

O surrogate é um determinado composto que apresenta similaridade química com os analitos de interesse para que seja representativo em termos de recuperação, porém é ausente na amostra. É utilizado de forma a minimizar os erros aleatórios e sistemáticos, bem como verificar variações provocadas durante o processo de medida.

O surrogate deve corresponder às seguintes condições analíticas:

- O composto escolhido deve eluir da coluna adequadamente separado de todos os compostos da amostra e o mais perto possível dos compostos de interesse;
- Ser estável nas condições de análise;

- A quantidade injetada deve ser próxima à da substância de interesse e deve ser suficientemente estável para permitir a estocagem por um tempo adequado.

Dentro dos parâmetros observados, os surrogates foram, portanto adicionados em todas as amostras e brancos antes de cada extração.

O cálculo da recuperação do Surrogate foi realizado através da relação:

$$\text{R\% Surrogate} = \left[ \frac{[C_m(S) \times C_a(PI)]}{[C_m(PI) \times C_a(S)]} \right] \times 100, \text{ onde } C_m \text{ é a concentração média}$$

na amostra,  $C_a$  é a concentração adicionada na amostra,  $S$  é o Surrogate e  $PI$  é o padrão interno.

Em todas as análises de rotina bem como nos testes metodológicos e de controle de qualidade os resultados de recuperação para o surrogate variaram de 60% a 120%, tomando-se o cuidado de repetir a análise que apresentasse resultados fora das condições de qualidade.

### 3.4.7. Limites de Detecção e Quantificação do Método

O Limite de Detecção do método (LDM) é a menor concentração do analito de interesse em uma amostra, capaz de ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob um determinado procedimento experimental (Ribani *et al.*, 2004).

O LDM é definido como sendo a concentração mínima de uma determinada substância que pode ser medida e registrada com 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. Para sua determinação, foram utilizadas 10 replicatas de Matriz Spike em concentração de 2,5 ng g<sup>-1</sup> submetidas ao procedimento metodológico proposto. Com base nos resultados obtidos, determinou-se o LDM através da seguinte equação (Wade & Cantillo, 1994):

$LDM = t(n-1) \times S$ , onde  $n$  é número de réplicas de análises,  $S$  é o desvio padrão da média de concentrações e  $t$  é o valor do teste *Student-t* com 95% de intervalo de confiança, sendo que para  $n=10$ ,  $t$  equivale a 2,3.



O Limite de Quantificação do Método (LQM) representa a menor concentração da substância em análise que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis, nas devidas condições experimentais e confiabilidade estatística (Ribani *op. cit.*).

O método utilizado para determinação foi baseado na seguinte relação:  $LQM = 10 \times S$ , onde  $S$  é novamente o desvio padrão da média de concentrações das 10 replicatas.

As Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 apresentadas a seguir contêm os valores de LDM e LQM determinados experimentalmente para cada classe de poluente.

**Tabela 3.4.** Limites de Detecção e Quantificação dos OCPs em fígado (em  $\text{ng g}^{-1}$ ).

COMPOSTO	LDM	LQM	COMPOSTO	LDM	LQM
$\alpha$ -HCH	0,31	1,40	Endossulfan I	0,27	1,21
HCB	0,30	1,36	$\alpha$ -Clordana	0,45	2,00
$\beta$ -HCH	0,43	1,91	Dieldrin	0,23	1,03
$\gamma$ -HCH	0,36	1,63	$p,p'$ -DDE	0,27	1,20
$\delta$ -HCH	0,41	1,82	$o,p'$ -DDD	0,20	0,91
Heptacloro	0,22	0,97	Endrin	0,28	1,23
Aldrin	0,22	0,99	Endossulfan II	0,42	1,88
Isodrin	0,33	1,48	$p,p'$ -DDD	0,29	1,31
Heptacloro Epóxido A	0,42	1,88	$o,p'$ -DDT	0,31	1,39
Oxiclordana	0,47	2,12	$p,p'$ -DDT	0,28	1,24
Heptacloro Epóxido B	0,41	1,86	Metoxicloro	0,32	1,44
$\gamma$ -Clordana	0,34	1,54	Mirex	0,41	1,84
$o,p'$ -DDE	0,19	0,87			

**Tabela 3.5.** Limites de Detecção e Quantificação dos PBDEs em fígado (em  $\text{ng g}^{-1}$ ).

COMPOSTO	LDM	LQM
PBDE 28	0,86	3,85
PBDE 47	0,82	3,66
PBDE 100	0,81	3,62
PBDE 99	0,76	3,40
PBDE 154	0,80	3,59
PBDE 153	0,85	3,81
PBDE 183	1,06	4,75

**Tabela 3.6.** Limites de Detecção e Quantificação dos PCBs em fígado (em ng g<sup>-1</sup>).

COMPOSTO	LDM	LQM	COMPOSTO	LDM	LQM
PCB 8	0,38	1,69	PCB 153	0,38	1,69
PCB 18	0,43	1,92	PCB 132	0,58	2,60
PCB 31	0,48	2,13	PCB 105	0,51	2,27
PCB 28	0,49	2,20	PCB 141	0,44	1,98
PCB 33	0,41	1,83	PCB 138	0,46	2,05
PCB 52	0,54	2,43	PCB 158	0,53	2,39
PCB 49	0,48	2,13	PCB 126	0,66	2,98
PCB 44	0,58	2,59	PCB 187	0,77	3,45
PCB 74	0,49	2,20	PCB 183	0,75	3,37
PCB 70	0,52	2,31	PCB 128	0,45	2,00
PCB 66	0,57	2,55	PCB 167	0,72	3,23
PCB 95	0,54	2,43	PCB 174	0,71	3,16
PCB 56/60	0,41	1,85	PCB 177	0,56	2,50
PCB 101	0,30	1,36	PCB 156	0,59	2,66
PCB 99	0,58	2,62	PCB 157	0,73	3,28
PCB 97	0,46	2,05	PCB 180	0,62	2,76
PCB 81	0,52	2,31	PCB 169	0,53	2,38
PCB 87	0,41	1,85	PCB 170	0,53	2,39
PCB 77	0,51	2,30	PCB 199	0,58	2,62
PCB 110	0,48	2,17	PCB 203	0,63	2,83
PCB 151	0,60	2,67	PCB 189	0,60	2,71
PCB 123	0,50	2,25	PCB 195	1,01	4,53
PCB 149	0,58	2,59	PCB 194	1,09	4,89
PCB 118	0,56	2,50	PCB 206	1,02	4,59
PCB 114	0,43	1,91	PCB 209	0,74	3,31

### 3.5. Procedimento de Testes de Extração

#### 3.5.1. Análises

As análises para determinação dos poluentes orgânicos (OCPs, PCBs e PBDEs) foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica marinha (Lab-QOM) do Instituto Oceanográfico da USP (IOUSP). A metodologia para análise foi testada com adaptação da técnica de micro-ondas EAM (Extração Assistida em Micro-ondas, do inglês *Microwave Assisted Extraction*) para a etapa de extração.

Foram comparadas a eficiência de extração do método proposto em relação ao método usual otimizado por Yogui *et al.* (2003) e Taniguchi *et al.* (2009) através do cálculo de recuperação dos surrogates e dos analitos fortificados, conforme descrito na realização do controle de qualidade (*vide* item 3.4.) para ambas

metodologias a fim de averiguar a consistência e confiabilidade dos resultados produzidos.

### **3.5.2. Preparação das amostras para os testes de extração**

Foram utilizados para os testes amostras de fígado (0,25 g) e músculo (5 g) de peixes-voadores (*Exocoetus volitans*) coletados do Arquipélago de São Pedro e São Paulo. As alíquotas utilizadas foram cortadas da parte interna de cada amostra original para evitar quaisquer contaminações que pudessem ter ocorrido na superfície e logo foram pesadas em papel alumínio utilizando-se balança analítica.

### **3.5.3. Procedimento do Teste de Extração**

As amostras de tecidos foram maceradas com cerca de 10 g de sulfato de sódio anidro. Foram adicionados em cada uma das amostras, 100 µL de cada surrogate (PCB 103 e PCB 198). Na matriz fortificada e no branco fortificado foram adicionados também 50 µL de cada uma das misturas contendo os compostos a serem analisados (PCBs, OCPs e PBDEs) na concentração de 1 ng µL<sup>-1</sup>.

Um grupo de amostras (ES) foi extraído em Soxhlet por 8 h com 80 mL de n-hexano:diclorometano (1:1 v/v), segundo metodologia usual. Um segundo grupo (EM) foi extraído em aparelho de Micro-ondas CEM modelo MARS-X, com sistema de aquecimento em recipiente vedado, na seguinte condição de extração, adaptada de metodologias já estabelecidas na literatura e otimizadas para análise de contaminantes orgânicos em organismos (Tapie *et al*, 2008 e Jayaraman *et al*, 2001):

- Temperatura de extração em 115° C durante 15 minutos com 40 mL de mistura n-hexano:diclorometano (1:1 v/v).

Os extratos foram concentrados a 1,0 mL, de onde foram retirados 0,1 mL para determinação de matéria orgânica lipídica extraível (*vide* item 3.5.4.).

### 3.5.4. Purificação do Extrato

A etapa de purificação dos grupos de extratos foi seguida igualmente para ambos os grupos de amostras segundo metodologia adaptada e já estabelecida (Taniguchi, 2002; Sericano, 1993). Os 0,9 mL de extrato foram eluídos com 80 mL de mistura n-hexano:diclorometano (1:1 v/v) através de coluna de adsorção contendo 16 g de alumina neutra:8 g de sílica gel desativadas 5% com água Ultra-pura Milli-Q.

O extrato coletado foi concentrado a 0,5 mL para em seguida ser eluído por duas colunas (Phenogel 100 A, com 22,5 x 250 mm da Phenomenex) de exclusão por tamanho, conectadas em série. Diclorometano foi o solvente utilizado para eluição. A fração purificada coletada foi concentrada e nela adicionados 90 µL de solução do padrão interno (TCMX) na concentração de 1,0 ng µL<sup>-1</sup>. O volume final foi acertado para 900 µL, de onde foi retirado uma alíquota de 100 µL para injeção em cromatógrafo em fase gasosa (GC).

### 3.5.5. Estimativa do peso lipídico

Como os poluentes orgânicos persistentes são predominantemente apolares e apresentam alta lipossolubilidade, a quantidade de poluentes acumulados nos organismos pode apresentar grande correlação com a quantidade de lipídios e portanto, é de grande interesse mensurar a quantidade de matéria orgânica que a amostra contém. O peso lipídico foi calculado separando-se 0,1 mL do volume total concentrado, logo após extração. Este volume foi transferido para pequenos frascos de vidro, previamente pesados em balança analítica. Após a total evaporação em temperatura ambiente, cada frasco foi novamente pesado e a diferença entre a pesagem inicial e a pesagem após a adição e evaporação da alíquota foi utilizada no cálculo da percentagem de

lipídeos. A equação utilizada foi: % lipídeos =  $\left( \frac{\text{resíduo}(mg)}{\text{Massa extraída}(mg)} \right)$

### 3.5.6. Análise dos compostos por cromatografia em fase gasosa (CG)

Para a análise de PCBs e PBDEs as amostras foram injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS), 5973N da Agilent Technologies com impacto de elétrons (EI). O equipamento operou no modo de monitoramento seletivo de íons (do inglês *SIM – Selected Ion Monitoring*) (70eV). A coluna utilizada foi a HP 5MS da Agilent com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme de 5% fenil metilsiloxana. O gás de arraste utilizado foi o hélio (He) com fluxo constante de 1,1  $\text{mL min}^{-1}$ , O volume injetado foi de 1  $\mu\text{L}$  no modo sem divisão de fluxo (*splitless*). As temperaturas do GC-MS foram de 280°C, 280°C e 300°C no injetor, na interface e na fonte de íons, respectivamente.

A rampa de temperatura utilizada na separação dos PCBs teve início em 75°C, permanecendo por 3 minutos, quando começou a subir a uma taxa de 15°C  $\text{min}^{-1}$  até atingir 150°C, depois alcançou 260°C a uma taxa de 2°C  $\text{min}^{-1}$  e então subiu até 300°C a uma taxa de 20°C  $\text{min}^{-1}$ , mantendo-se estável nessa temperatura por 10 min, totalizando 66 minutos de análise. Para PBDEs a rampa de temperatura teve início a 70°C durante 1 minuto, aumentando a uma taxa de 12°C  $\text{min}^{-1}$  até 154°C, em seguida a 2°C  $\text{min}^{-1}$  até 210°C e a 3°C  $\text{min}^{-1}$  até 300°C, permanecendo constante durante 5 minutos.

Para a análise dos pesticidas organoclorados as amostras foram injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de captura de elétrons (GC-ECD) 6890 da Agilent Technologies. O gás de arraste usado foi o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) com pressão constante de 13,00 psi. A coluna utilizada foi a HP 5MS da Agilent com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura de filme de 5% fenil metilsiloxana. A rampa utilizada na separação dos compostos teve início em 70°C durante 1 minuto, elevou-se a 170°C a um taxa de 40°C  $\text{min}^{-1}$ , em seguida alcançou 240°C a 1,5°C  $\text{min}^{-1}$ , permanecendo nesta temperatura por 2 minutos e então aumentou novamente a temperatura até 300°C, a 15°C  $\text{min}^{-1}$ , mantendo-se estável nessa temperatura por 5 minutos, totalizando 61,16 minutos de corrida. As temperaturas do injetor e do detector foram de 280°C e 320°C,

respectivamente. Nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi utilizado como gás auxiliar (*makeup*) com um fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup>. O volume injetado foi de 2 µL no modo sem divisão de fluxo (*splitless*).

### 3.5.7. Identificação

A identificação dos OCPs, PCBs e PBDEs foi realizada através de comparações entre as ordens de eluição e os tempos de retenção dos analitos de interesse e os respectivos parâmetros dos padrões *Accustandard*. Os congêneres de PCBs e de PBDEs foram caracterizados complementarmente pela identificação de íons específicos formados da quebra no espectrômetro de massas operado em modo de monitoramento seletivo de íons.

As Tabelas 3.7 e 3.8 abaixo apresentam os íons característicos para qualificação dos congêneres de PCBs e PBDEs.

**Tabela 3.7.** Congêneres de PCB e os três íons para cada nível de cloração.

Nível de Cloração	Congêneres	Íon de Quantificação	Íon Secundário	Íon Terciário
Cl 2	PCB 04-15	222	224	226
Cl 3	PCB 16-39	255,95	257,95	259,95
Cl 4	PCB 40-81	291,9	289,9	293,9
Cl 5	PCB 82-127	325,9	323,9	327,9
Cl 6	PCB 128-169	359,9	362,9	363,9
Cl 7	PCB 170-193	393,8	395,8	397,8
Cl 8	PCB 194-205	429,75	427,75	431,75
Cl 9	PCB 206-208	463,7	427,7	431,7
Cl 10	PCB209	487,7	499,7	495,7

**Tabela 3.8.** Congêneres de PBDE e os três íons para cada nível de cloração.

Nível de Bromação	Congêneres	Íon de Quantificação	Íon Secundário	Íon Terciário
Br 1	BDE 01-03	248	250	-
Br 2	BDE 04-15	327,9	325,9	329,9
Br 3	BDE 16-39	405,8	407,8	409,8
Br 4	BDE 40-81	485,7	483,7	487,7
Br 5	BDE 82-127	536,6	565,6	561,6
Br 6	BDE 128-169	643,55	641,55	645,5
Br 7	BDE 170-193	721,45	723,45	719,45

### 3.5.8. Testes de Extração

Os testes de extração foram realizados em três ocasiões e as recuperações médias obtidas para os compostos em estudo em ambos os métodos [Extração em Soxhlet (ES) e Extração em Micro-ondas (EM)] estavam dentro da faixa aceitável de resultados.

As quantidades dos POPs estimadas nas amostras utilizadas para o teste estavam muito próximas dos limites de quantificação do método de rotina empregado, sendo que as quantidades médias estimadas em músculo em peso úmido foram de 10 ng g<sup>-1</sup> para PCBs totais, abaixo de 1 ng g<sup>-1</sup> para PBDEs totais e de 1 a 3 ng g<sup>-1</sup> para os pesticidas. As quantidades médias encontradas em fígado foram relativamente maiores, se comparadas às concentrações encontradas no músculo, sendo, em peso úmido, de 50 ng g<sup>-1</sup> para PCBs totais, abaixo de 1 ng g<sup>-1</sup> para PBDEs totais e de 4 a 25 ng g<sup>-1</sup> para os pesticidas.

A recuperação média das fortificações de PBDEs variou entre 94% e 99% para a extração em soxhlet e entre 88% e 112% para micro-ondas (Tabela 3.9).

**Tabela 3.9.** Comparação da recuperação média de fortificações de PBDEs nos testes de extração em Micro-ondas e Soxhlet.

Extração Soxhlet		Extração Micro-ondas	
Congêneres	RM	Congêneres	RM
<b>PBDE 28</b>	97,4%	<b>PBDE 28</b>	88,3%
<b>PBDE 47</b>	87,8%	<b>PBDE 47</b>	94,5%
<b>PBDE 100</b>	94,3%	<b>PBDE 100</b>	85,1%
<b>PBDE 99</b>	93,7%	<b>PBDE 99</b>	97,9%
<b>PBDE 154</b>	91,9%	<b>PBDE 154</b>	90,3%
<b>PBDE 153</b>	98,5%	<b>PBDE 153</b>	111,5%
<b>PBDE 183</b>	89,7%	<b>PBDE 183</b>	95,7%

RM.: recuperação média

A recuperação média das fortificações dos padrões externos dos pesticidas variou entre 89% e 109% para extração por soxhlet e variou entre 72% e 120% para extração em micro-ondas (Tabela 3.10).

**Tabela 3.10.** Comparação da recuperação média de fortificações de OCPs nos testes de extração em Micro-ondas e Soxhlet.

Extração Soxhlet		Extração Micro-ondas	
Congêneres	RM	Congêneres	RM
<b>HCB</b>	88,9%	<b>HCB</b>	85,15%
<b>α-HCH</b>	95,4%	<b>α-HCH</b>	84,9%
<b>β-HCH</b>	96,3%	<b>β-HCH</b>	91,9%
<b>γ-HCH</b>	98,3%	<b>γ-HCH</b>	87,6%
<b>δ-HCH</b>	89,7%	<b>δ-HCH</b>	84,1%
<b>Aldrin</b>	104,0%	<b>Aldrin</b>	82,5%
<b>Isodrin</b>	90,0%	<b>Isodrin</b>	80,0%
<b>Endrin</b>	97,4%	<b>Endrin</b>	113,3%
<b>Dieldrin</b>	92,7%	<b>Dieldrin</b>	63,7%
<b>Oxiclordana</b>	94,1%	<b>Oxiclordana</b>	104,8%
<b>δ-Clordana</b>	93,4%	<b>δ-Clordana</b>	80,3%
<b>α-Clordana</b>	84,4%	<b>α-Clordana</b>	119,7%
<b>Heptacloro</b>	101,3%	<b>Heptacloro</b>	97,2%
<b>Heptacloro Epóxido A</b>	90,8%	<b>Heptacloro Epóxido A</b>	120,0%
<b>Heptacloro Epóxido B</b>	109,0%	<b>Heptacloro Epóxido B</b>	90,8%
<b>Endossulfan I</b>	90,6%	<b>Endossulfan I</b>	74,8%
<b>Endossulfan II</b>	97,4%	<b>Endossulfan II</b>	94,9%
<b>o,p'-DDE</b>	92,3%	<b>o,p'-DDE</b>	104,7%
<b>p,p'-DDE</b>	93,1%	<b>p,p'-DDE</b>	94,5%
<b>o,p'-DDD</b>	92,4%	<b>o,p'-DDD</b>	105,9%
<b>p,p'-DDD</b>	95,5%	<b>p,p'-DDD</b>	100,0%
<b>o,p'-DDT</b>	95,4%	<b>o,p'-DDT</b>	115,4%
<b>p,p'-DDT</b>	88,1%	<b>p,p'-DDT</b>	112,7%
<b>Metoxicloro</b>	108,9%	<b>Metoxicloro</b>	72,1%
<b>Mirex</b>	92,2%	<b>Mirex</b>	105,5%

RM.: recuperação média

A recuperação média das fortificações dos padrões externos de PCBs variou entre 84% e 114% para metodologia realizada com extração em soxhlet e entre 82% e 112% para metodologia realizada com extração em micro-ondas (Tabela 3.11).



**Tabela 3.11.** Comparação da recuperação média de fortificações de PCBs nos testes de extração em Micro-ondas e Soxhlet.

Extração em Soxhlet				Extração em Micro-ondas			
Congêneres	RM	Congêneres	RM	Congêneres	RM	Congêneres	RM
PCB 8	93,3%	PCB 153	95,4%	PCB 8	84,7%	PCB 153	105,2%
PCB 18	88,7%	PCB 132	96,3%	PCB 18	88,1%	PCB 132	97,7%
PCB 31	95,4%	PCB 105	88,1%	PCB 31	82,1%	PCB 105	95,4%
PCB 28	98,3%	PCB 141	101,0%	PCB 28	98,0%	PCB 141	98,3%
PCB 33	89,9%	PCB 138	108,9%	PCB 33	90,9%	PCB 138	105,4%
PCB 52	97,8%	PCB 158	101,3%	PCB 52	108,2%	PCB 158	103,9%
PCB 49	101,3%	PCB 126	92,2%	PCB 49	91,4%	PCB 126	97,8%
PCB 44	99,2%	PCB 187	105,6%	PCB 44	90,9%	PCB 187	101,7%
PCB 74	104,0%	PCB 183	107,1%	PCB 74	92,2%	PCB 183	107,8%
PCB 70	91,2%	PCB 128	100,8%	PCB 70	95,2%	PCB 128	99,4%
PCB 66	90,0%	PCB 167	99,5%	PCB 66	104,3%	PCB 167	100,5%
PCB 95	94,1%	PCB 174	113,7%	PCB 95	94,5%	PCB 174	103,3%
PCB 56/60	90,8%	PCB 177	108,1%	PCB 56/60	89,8%	PCB 177	99,9%
PCB 101	109,0%	PCB 156	102,5%	PCB 101	102,7%	PCB 156	98,1%
PCB 99	93,4%	PCB 157	102,8%	PCB 99	112,4%	PCB 157	103,1%
PCB 97	92,3%	PCB 180	119,3%	PCB 97	92,8%	PCB 180	117,5%
PCB 81	86,9%	PCB 169	99,4%	PCB 81	90,9%	PCB 169	102,7%
PCB 87	90,6%	PCB 170	105,9%	PCB 87	98,7%	PCB 170	97,5%
PCB 77	84,4%	PCB 199	107,3%	PCB 77	92,4%	PCB 199	107,3%
PCB 110	92,7%	PCB 230	114,0%	PCB 110	88,8%	PCB 230	96,1%
PCB 151	93,1%	PCB 189	108,2%	PCB 151	104,0%	PCB 189	105,0%
PCB 123	92,4%	PCB 195	113,4%	PCB 123	99,5%	PCB 195	108,7%
PCB 149	97,4%	PCB 194	116,6%	PCB 149	99,3%	PCB 194	113,8%
PCB 118	97,4%	PCB 206	118,1%	PCB 118	90,1%	PCB 206	115,7%
PCB 114	95,5%	PCB 209	119,4%	PCB 114	96,3%	PCB 209	107,9%

RM.: recuperação média

As recuperações médias dos surrogates PCB 103 e do PCB 198 foram respectivamente de 93% e 97% para extração em Soxhlet (ES) e de 78% e 91% para extração em Micro-ondas (EM). Os testes de recuperação para as três classes de poluentes (PCBS, PBDEs e OCPs) obtiveram resultados satisfatórios para ambos os métodos testados, dentro dos limites pré-estabelecidos para recuperação das fortificações e dos surrogates. A diferença observada entre os métodos ES e EM foi pouco significativa e, portanto baseado nos resultados foi definida como metodologia para análise das amostras o método de Extração por Micro-ondas, por apresentar as seguintes vantagens com relação ao método por extração em Soxhlet:

- Menor gasto de solventes para extração. Cerca de 50% menos volume de solvente é utilizado para extração, o que é uma vantagem significativa em termos ambientais e de custo de análise.
- Extração em tempo reduzido (aproximadamente 04 vezes mais rápida), podendo-se analisar mais amostras e obter resultados com a mesma qualidade em menor tempo.
- Melhor controle do processo, uma vez que os parâmetros de eficiência de extração (rampa de aquecimento, controle de temperatura e pressão, tempo de extração) são automatizados e assim os erros introduzidos aleatoriamente tendem a ser minimizados também.

Todos os parâmetros descritos no item 3.4 (Controle de Qualidade) foram avaliados e satisfeitos pelo método proposto, de modo que as análises das amostras puderam ser realizadas com a devida confiança analítica.

## 4. Resultados

### 4.1. Ocorrência de POPs na Biota do ASPSP

Foram analisados 51 congêneres de PCBs, 7 congêneres de PBDEs e 25 compostos classificados como pesticidas organoclorados em amostras de peixe-voador (28 indivíduos), atobá-marrom (02 indivíduos) e aratu (13 indivíduos).

Os POPs predominantes foram os PCBs e os DDTs, cujas médias de concentrações, respectivos desvios-padrão, valores máximos e mínimos percentagem de lipídios são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Intervalos e valores médios de concentrações de lipídios, PCBs e DDTs nas três espécies em  $\text{ng g}^{-1}$  em peso úmido.

<b>Espécie</b>	<b>Tecido</b>	<b>Lipídios(%)</b>	<b><math>\Sigma</math>PCBs</b>	<b><math>\Sigma</math>DDTs</b>
<b><i>Exocoetus volitans</i></b>	Fígado	11,54-18,68	<1,69-127,73	3,13-24,37
		14,37 $\pm$ 2,12	62,23 $\pm$ 33,07	9,23 $\pm$ 5,58
<b><i>Sula leucogaster</i></b>	Fígado	37,85-38,15	73,46-98,15	7,37-8,89
		38,02 $\pm$ 0,24	85,81 $\pm$ 17,46	8,13 $\pm$ 1,08
<b><i>Grapsus grapsus</i></b>	Animal inteiro	11,35-19,99	20,95-90,40	<0,87-18,86
		15,25 $\pm$ 2,73	43,40 $\pm$ 20,65	3,03 $\pm$ 4,93

#### 4.1.1. Bifenilos Policlorados (PCBs) nos organismos em estudo

A concentração média de PCBs totais nos peixes-voadores (*Exocoetus volitans*) foi de 62,23  $\text{ng g}^{-1}$  em peso úmido e variou entre <1,69  $\text{ng g}^{-1}$  e 127,73  $\text{ng g}^{-1}$  em peso úmido.

A concentração média de PCBs totais nos dois indivíduos juvenis da espécie de atobá-marrom (*Sula leucogaster*) foi de 85,81  $\text{ng g}^{-1}$  e variou entre 73,46  $\text{ng g}^{-1}$  e 98,15  $\text{ng g}^{-1}$ .

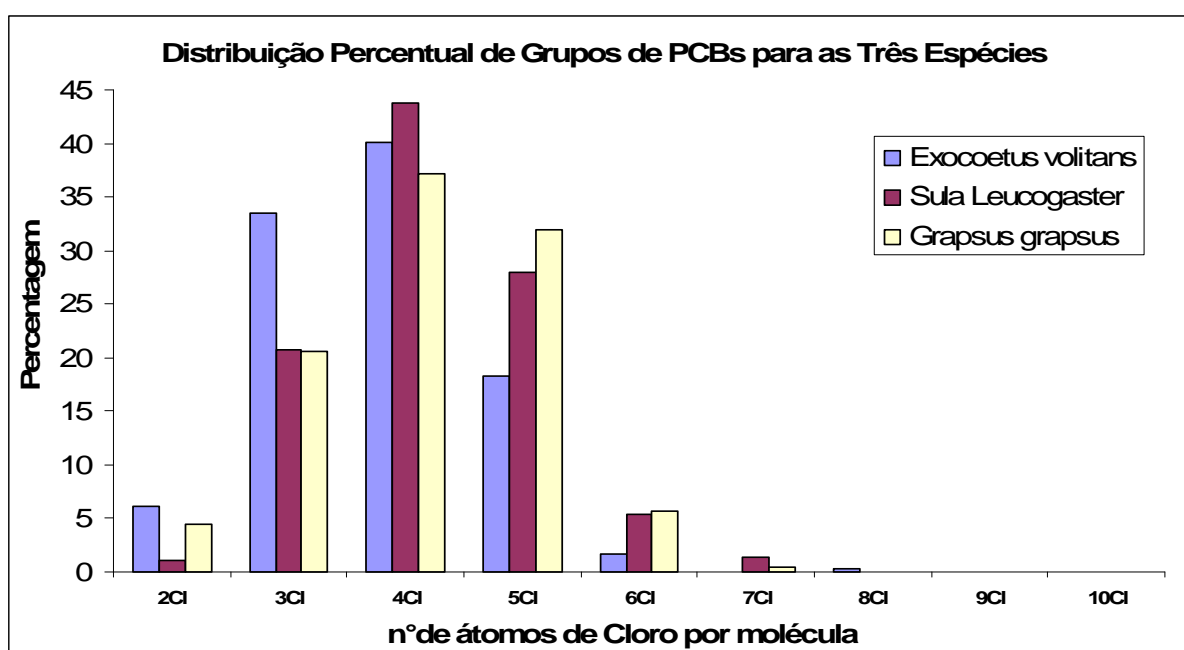
A concentração média de PCBs totais nos caranguejos da espécie *Grapsus grapsus* foi de 43,40  $\text{ng g}^{-1}$  e variou entre 20,95  $\text{ng g}^{-1}$  e 90,40  $\text{ng g}^{-1}$ .

Os valores médios de concentração descritos se apresentam em mesma ordem de grandeza apesar das pequenas diferenças observadas entre os três

grupos de espécies, demonstrando o perfil homogêneo de distribuição e a bioacumulação dos PCBs na biota.

Não foi possível avaliar efetivamente o efeito de biomagnificação nas espécies estudadas já que não houveram diferenças significativas nas ordens de grandeza entre os valores médios de PCBs observados nos três grupos em estudo, devido ao perfil homogêneo de distribuição dos mesmos.

A Figura 4.1 apresenta a distribuição percentual das diferentes classes de congêneres de PCBs nas espécies analisadas.



**Figura 4.1.** Distribuição percentual de grupos de PCBs para as três espécies em estudo.

Do total de 51 congêneres estudados, 28 estiveram abaixo do limite de quantificação em todas as amostras: 77, 81, 114, 123, 126, 128, 132, 141, 149, 151, 156, 157, 158, 167, 169, 170, 174, 177, 180, 183, 187, 189, 194, 195, 199, 203, 206 e 209. A não ocorrência dos mesmos está altamente associada ao aumento do grau de cloração das moléculas, onde poucos congêneres penta e hexaclorobifenilados foram identificados, praticamente nenhum congênere dos grupos hepta e octa e nenhum sequer dos grupos nona e decaclorobifenilados apresentou concentração maior que os respectivos limites de quantificação.

A classe predominante de congêneres de PCBs para ambas as espécies foram os tetraclorobifenilos responsáveis por mais de 35% dos congêneres nas 3 espécies, seguidos dos pentaclorobifenilos para os aratus e atobás-marrom e dos triclorobifenilos para os peixes-voadores. Em nenhuma espécie foi significativa a presença de congêneres dos grupos hepta, octa, nona e decaclorobifenilos, sendo que congêneres do grupo hexaclorobifenilos se apresentaram praticamente nas mesmas proporções que os congêneres diclorobifenilados apesar de os primeiros possuírem muitos mais componentes em quantidade de isômeros que o segundo grupo.

A considerável presença de congêneres com menor grau de cloração com relação aos congêneres mais pesados denota o significativo e majoritário papel do transporte atmosférico como principal rota de transferência e de contaminação dos PCBs em áreas remotas, uma vez que tais compostos apresentam maior pressão de vapor e menor hidrofobicidade que os demais congêneres, como também alto grau de adsorção em material particulado e matéria orgânica em suspensão facilitando o carreamento pelos ventos e transporte até os vários estratos atmosféricos (Harvey & Steinhauer, 1973; Salgado, 2002). Tais características são favoráveis ao transporte por via úmida e via seca em longas distâncias na atmosfera e portanto é coerente a significativa diferença dos níveis dos congêneres denominados leves com relação aos congêneres denominados pesados (Harvey & Steinhauer, 1973).

Os altos índices de chuva, assim como o espalhamento de nuvens com grande movimento vertical interno, ambos características consequentes da Zona de Convergência Intertropical – ZCIT na região equatorial do ASPSP (Riehl, 1979; Tchernia, 1980), podem contribuir para o processo de remoção dos POPs da atmosfera e sua deposição nas camadas superficiais da coluna d'água, já que a deposição atmosférica é a principal fonte de distribuição dos POPs em águas superficiais que por sua vez podem deixar as colunas d'água, e concentrarem-se na biota (Salgado, 2002). A remoção dos POPs da atmosfera é predominantemente física, seja por deposição úmida, arrastando vapores e particulados em suspensão e pela adsorção pelas interfaces ar-água, ou mesmo

pela deposição seca dos POPs adsorvidos no material particulado e em aerossóis (Cousins *et al.*, 1999). A partir de deposições úmida e seca e de processos de reciclagem e redistribuição os POPs sorvidos pelos sedimentos de colunas d'água, definem predominantemente o processo de dispersão de tais substâncias nos vastos substratos ambientais (Wania & Mackay, 1996; Salgado, *op. cit.*).

Deve-se ainda ressaltar que apesar da presença, acumulação e distribuição dos congêneres na biota local serem diretamente influenciados pelo transporte atmosférico, Salgado (2002) já alertava para a influência de demais fatores como disponibilidade do congênere no habitat (propriedades físico-químicas e ambientais que definem o padrão de distribuição dos compostos em todos os compartimentos e subcompartimentos do meio ambiente), taxas de entrada, biotransformação, taxas de degradação, entre outros fatores, serem determinantes também para a caracterização desses dos dois primeiros parâmetros, como é o caso do trabalho de Solé *et al.* (2000).

Dados de Solé *et al.* (2000) em peixes de mar profundo da espécie *Mora moro* demonstram um padrão de distribuição dos congêneres de PCBs para locais remotos e inóspitos bem distinto do padrão apresentado no presente trabalho. Eles observaram uma maior disponibilidade e conseqüente enriquecimento de congêneres de PCBs com maior grau de cloração nos peixes estudados e sugeriram que tal característica pudesse ser conseqüência do transporte vertical desses poluentes da superfície para o fundo oceânico pela adsorção no material particulado, onde os componentes mais hidrofóbicos da mistura de PCBs são preferencialmente acumulados.

Os resultados obtidos para os PCBs em cada grupo de espécie se encontram nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4.

**Tabela 4.2.** Concentração de PCBs em *Exocoetus volitans*, em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido.

Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo	Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo
PCB 8	3,84	4,59	19,91	<LQM	PCB 153	0,52	1,07	3,84	<LQM
PCB 18	2,55	3,58	14,67	<LQM	PCB 132	<LQM	-	-	-
PCB 31	5,54	2,66	11,03	<LQM	PCB 105	0,40	1,01	3,62	<LQM
PCB 28	8,87	3,23	14,72	<LQM	PCB 141	<LQM	-	-	-
PCB 33	3,85	2,15	9,26	<LQM	PCB 138	0,48	1,25	4,91	<LQM
PCB 52	6,32	2,83	14,13	<LQM	PCB 158	<LQM	-	-	-
PCB 49	2,86	1,75	5,44	<LQM	PCB 126	<LQM	-	-	-
PCB 44	2,76	2,26	8,52	<LQM	PCB 187	<LQM	-	-	-
PCB 74	2,87	2,22	6,38	<LQM	PCB 183	<LQM	-	-	-
PCB 70	5,03	3,89	11,31	<LQM	PCB 128	<LQM	-	-	-
PCB 66	3,22	2,94	8,35	<LQM	PCB 167	<LQM	-	-	-
PCB 95	0,96	1,61	4,85	<LQM	PCB 174	<LQM	-	-	-
PCB 56/60	1,88	1,65	4,60	<LQM	PCB 177	<LQM	-	-	-
PCB 101	3,51	3,06	10,15	<LQM	PCB 156	<LQM	-	-	-
PCB 99	0,35	1,05	3,84	<LQM	PCB 157	<LQM	-	-	-
PCB 97	0,17	0,63	2,67	<LQM	PCB 180	<LQM	-	-	-
PCB 81	<LQM	-	-	-	PCB 169	<LQM	-	-	-
PCB 87	1,56	1,57	4,88	<LQM	PCB 170	<LQM	-	-	-
PCB 77	<LQM	-	-	-	PCB 199	<LQM	-	-	-
PCB 110	1,91	2,39	7,57	<LQM	PCB 203	0,24	1,25	6,63	<LQM
PCB 151	<LQM	-	-	-	PCB 189	<LQM	-	-	-
PCB 123	<LQM	-	-	-	PCB 195	<LQM	-	-	-
PCB 149	<LQM	-	-	-	PCB 194	<LQM	-	-	-
PCB 118	2,56	2,65	8,78	<LQM	PCB 206	<LQM	-	-	-
PCB 114	<LQM	-	-	-	PCB 209	<LQM	-	-	-

<LQM: abaixo do limite de quantificação do método

Os congêneres de PCBs estiveram presentes em mais de 90% das amostras de *E. volitans*, sendo que apenas a amostra EV14 não apresentou nenhum congênere com concentração acima dos limites de quantificação. As demais amostras apresentaram concentrações variando de <1,36 ng g<sup>-1</sup> a 19,91 ng g<sup>-1</sup> em peso úmido.

**Tabela 4.3.** Concentração de PCBs em *Sula leucogaster*, em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido.

Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo	Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo
PCB 8	0,94	1,32	1,87	<LQM	PCB 153	0,94	1,33	1,88	<LQM
PCB 18	1,07	1,51	2,14	<LQM	PCB 132	<LQM	-	-	-
PCB 31	5,62	1,86	6,93	4,30	PCB 105	<LQM	-	-	-
PCB 28	8,76	1,34	9,71	7,81	PCB 141	<LQM	-	-	-
PCB 33	3,93	0,39	4,20	3,65	PCB 138	2,34	0,10	2,41	2,27
PCB 52	7,29	1,74	8,52	6,06	PCB 158	<LQM	-	-	-
PCB 49	3,32	0,18	3,44	3,19	PCB 126	<LQM	-	-	-
PCB 44	2,26	3,20	4,52	<LQM	PCB 187	<LQM	-	-	-
PCB 74	5,47	0,27	5,66	5,28	PCB 183	<LQM	-	-	-
PCB 70	9,52	1,11	10,30	8,73	PCB 128	<LQM	-	-	-
PCB 66	6,64	0,54	7,02	6,26	PCB 167	<LQM	-	-	-
PCB 95	1,69	2,38	3,37	<LQM	PCB 174	<LQM	-	-	-
PCB 56/60	4,22	0,20	4,36	4,08	PCB 177	<LQM	-	-	-
PCB 101	6,15	1,02	6,87	5,43	PCB 156	<LQM	-	-	-
PCB 99	3,21	0,41	3,50	2,92	PCB 157	<LQM	-	-	-
PCB 97	<LQM	-	-	-	PCB 180	<LQM	-	-	-
PCB 81	<LQM	-	-	-	PCB 169	<LQM	-	-	-
PCB 87	2,82	0,33	3,05	2,58	PCB 170	<LQM	-	-	-
PCB 77	<LQM	-	-	-	PCB 199	<LQM	-	-	-
PCB 110	4,03	0,71	4,53	3,53	PCB 203	<LQM	-	-	-
PCB 151	<LQM	-	-	-	PCB 189	<LQM	-	-	-
PCB 123	<LQM	-	-	-	PCB 195	<LQM	-	-	-
PCB 149	<LQM	-	-	-	PCB 194	<LQM	-	-	-
PCB 118	5,62	0,58	6,03	5,21	PCB 206	<LQM	-	-	-
PCB 114	<LQM	-	-	-	PCB 209	<LQM	-	-	-

<LQM: abaixo do limite de quantificação do método

As duas amostras de *S. leucogaster* apresentaram níveis de congêneres acima dos LQM e os níveis variaram de <1,36 ng g<sup>-1</sup> a 10,30 ng g<sup>-1</sup> de peso úmido.

Para as amostras de *G. grapsus* os valores de congêneres variaram de <1,36 ng g<sup>-1</sup> a 8,99 ng g<sup>-1</sup> em peso úmido e todas as amostras apresentaram a presença de pelo menos um grupo de congêneres acima dos limites de quantificação do método.

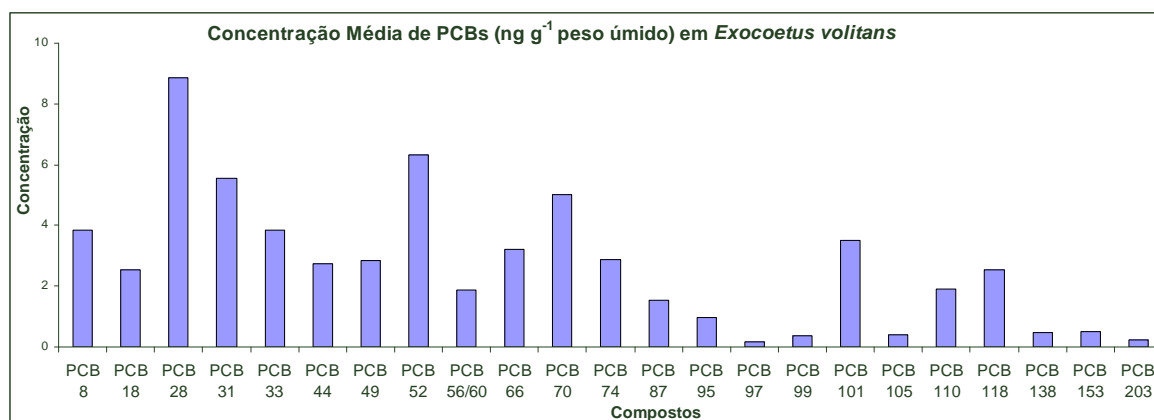


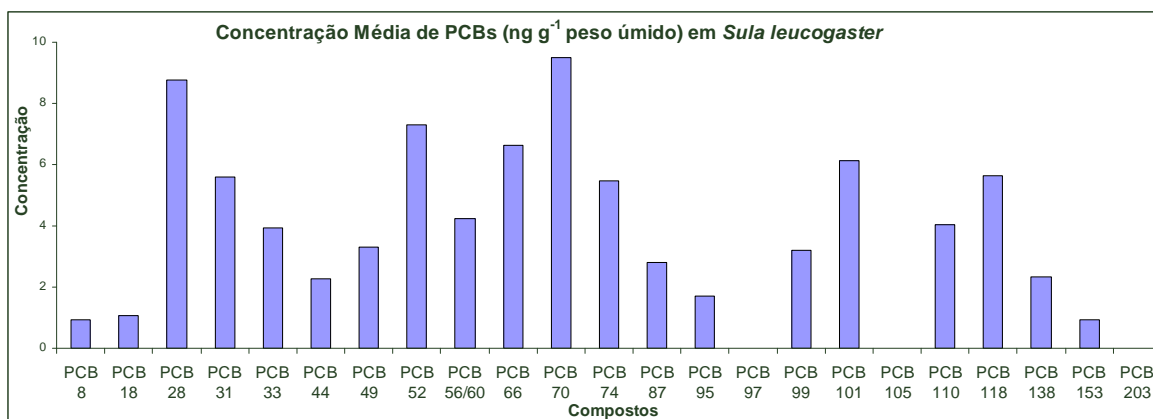
**Tabela 4.4.** Concentração de PCBs em *Grapsus grapsus*, em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido.

Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo	Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo
PCB 8	2,18	1,45	4,47	<LQM	PCB 153	0,31	1,12	4,03	<LQM
PCB 18	1,53	1,31	3,39	<LQM	PCB 132	<LQM	-	-	-
PCB 31	2,73	1,37	4,37	<LQM	PCB 105	0,21	0,76	2,72	<LQM
PCB 28	4,21	1,94	7,94	<LQM	PCB 141	<LQM	-	-	-
PCB 33	2,51	0,90	3,89	<LQM	PCB 138	0,36	1,29	4,64	<LQM
PCB 52	4,68	1,21	7,78	3,20	PCB 158	<LQM	-	-	-
PCB 49	1,37	1,36	3,23	<LQM	PCB 126	<LQM	-	-	-
PCB 44	2,27	1,64	4,19	<LQM	PCB 187	<LQM	-	-	-
PCB 74	0,59	1,14	3,00	<LQM	PCB 183	<LQM	-	-	-
PCB 70	4,13	1,13	6,38	3,01	PCB 128	<LQM	-	-	-
PCB 66	1,86	1,90	4,83	<LQM	PCB 167	<LQM	-	-	-
PCB 95	3,35	0,55	4,18	2,66	PCB 174	<LQM	-	-	-
PCB 56/60	1,16	1,36	3,58	<LQM	PCB 177	<LQM	-	-	-
PCB 101	4,01	1,46	8,08	2,61	PCB 156	<LQM	-	-	-
PCB 99	0,29	1,03	3,71	<LQM	PCB 157	<LQM	-	-	-
PCB 97	0,25	0,89	3,21	<LQM	PCB 180	<LQM	-	-	-
PCB 81	<LQM	-	-	-	PCB 169	<LQM	-	-	-
PCB 87	1,23	1,54	4,76	<LQM	PCB 170	<LQM	-	-	-
PCB 77	<LQM	-	-	-	PCB 199	<LQM	-	-	-
PCB 110	2,75	2,31	8,99	<LQM	PCB 203	<LQM	-	-	-
PCB 151	<LQM	-	-	-	PCB 189	<LQM	-	-	-
PCB 123	<LQM	-	-	-	PCB 195	<LQM	-	-	-
PCB 149	<LQM	-	-	-	PCB 194	<LQM	-	-	-
PCB 118	1,42	2,16	6,97	<LQM	PCB 206	<LQM	-	-	-
PCB 114	<LQM	-	-	-	PCB 209	<LQM	-	-	-

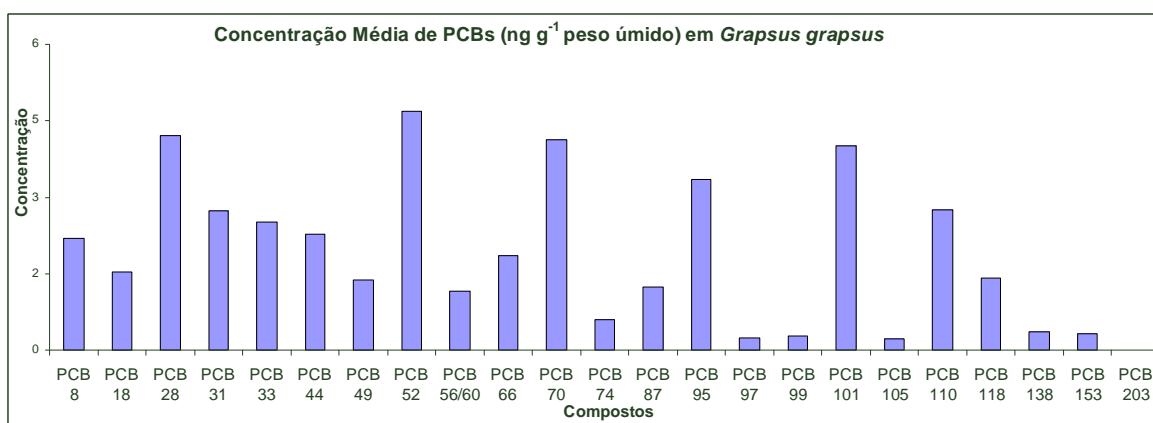
<LQM: abaixo do limite de quantificação do método

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam a concentração média dos congêneres de PCBs identificados respectivamente em *E. volitans*, *S. leucogaster* e *G. grapsus*.

**Figura 4.2.** Concentração média (em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido) dos congêneres de PCBs identificados em *Exocoetus volitans*.



**Figura 4.3.** Concentração média (em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido) dos congêneres de PCBs identificados em *Sula leucogaster*.



**Figura 4.4.** Concentração média (em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido) dos congêneres de PCBs identificados em *Grapsus grapsus*.

Os PCBs 28, 31, 52, 70, 101, 110 e 118 estiveram majoritariamente presentes em ambas as espécies. O PCB 28 foi o composto mais expressivo em peixe-voador e em aratu seguido dos PCBs 52, 31, 70, 101, 118 e 110.

Em atobá-marrom o PCB 70 apresentou concentração um pouco maior que o PCB 28, comumente encontrado em maior quantidade nas amostras das duas outras espécies analisadas, seguido dos PCBs 52, 66, 101, 31, 118 e 74.

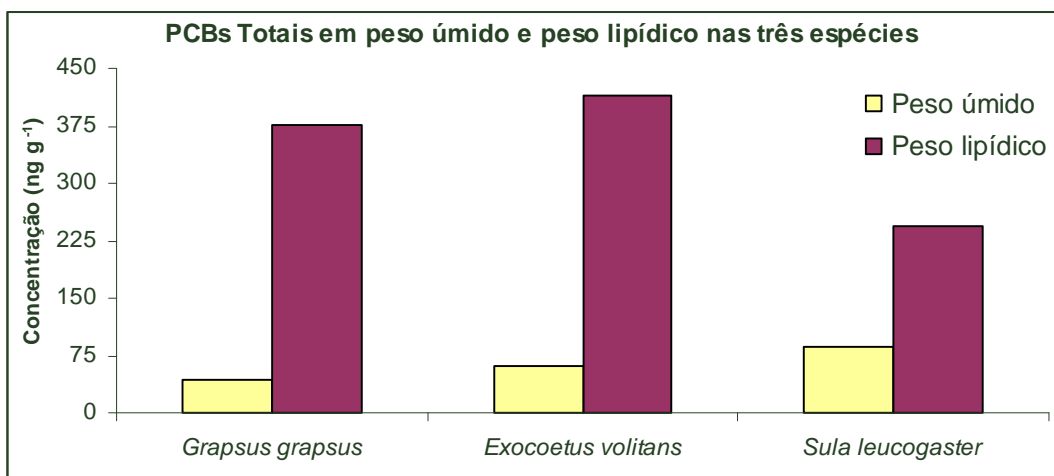
Os 209 congêneres de PCBs foram sintetizados e comercializados em formulações técnicas de variadas composições e em proporções definidas (Schulz

*et al.*, 1989). Apesar dos PCBs encontrados no ambiente serem estritamente de origem antrópica e, portanto introduzidos a partir de misturas comerciais as proporções específicas dos congêneres no primeiro não são necessariamente iguais às proporções originais devido aos fatores de acumulação diferenciados dos organismos expostos e aos processos ambientais que causam o fracionamento e modificação nas primeiras proporções (Bidleman *et al.*, 1992; Addison *et al.*, 1983; ). O padrão de distribuição dos congêneres de PCBs nos organismos em estudo sugere que o processo de assimilação e biotransformação é realizado de forma distinta e denota a influência das características físico-químicas (pressão de vapor, hidrofobicidade) na distribuição dos mesmos no ambiente.

Pode-se verificar também que dos congêneres presentes houve aumento da concentração dos compostos mais pesados nas médias amostrais de atobá-marrom em relação às médias amostrais da espécie de peixe-voador. Tal tendência pode ser indício da diferenciada e preferencial bioacumulação e consequente biomagnificação dos PCBs com maior grau de cloração em tecidos onde há maior concentração de gordura (ATSDR, 2000; Larsson, 1983).

Os aratus apresentaram uma distribuição distinta dos congêneres quantificados em relação às outras duas espécies.

Apesar dos valores médios de concentração de PCBs encontrados em aratus serem relativamente menores que a dos peixes-voadores e atobás-marrom, os mesmos se referem às concentrações encontradas no organismo inteiro, enquanto que os valores de concentração nas duas outras espécies se referem somente ao que foi quantificado no fígado. Esse efeito de diluição nas amostras de caranguejo pode ser observado na normalização dos dados de concentração em relação à percentagem de lipídios (Figura 4.5).



**Figura 4.5.** Valores comparativos de concentração em peso úmido e em peso lipídico para as espécies em estudo.

Devido ao fato dos respectivos valores de lipídios nas amostras de aratu serem baixos, os valores normalizados de concentração em peso lipídico para os poluentes apresentaram-se consideravelmente altos (cerca de seis vezes maiores em relação ao peso úmido) denotando as características de persistência e distribuição dos contaminantes no respectivo ambiente e nos vários níveis tróficos. Esses valores observados em aratus demonstram também a significância do hábito alimentar detritívoro e oportunista dessa espécie, caracterizado principalmente pela ingestão de pequenos peixes pelágicos, restos de peixes das embarcações de pesca e de alimento de outros animais, assim como predação de ovos e filhotes de aves e o próprio canibalismo (SECIRM, 2009) fazendo com que os esses indivíduos possam ocupar variadas posições tróficas nas cadeias alimentares aquáticas e portanto apresentar valores significativos de POPs.

#### 4.1.2. Pesticidas organoclorados (OCPs) nos organismos em estudo

Os resultados obtidos para os OCPs em cada grupo de espécie se encontram nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7.

**Tabela 4.5.** Concentração de OCPs em *Exocoetus volitans*, em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido.

Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo
$\alpha$ -HCH	<LQM	-	-	-
$\beta$ -HCH	<LQM	-	-	-
$\gamma$ -HCH	8,58	6,51	25,56	<LQM
$\delta$ -HCH	<LQM	-	-	-
<b>HCH total</b>	<b>8,58</b>	<b>6,51</b>	<b>25,56</b>	<b>&lt;1,40</b>
Heptacloro Ep.A	<LQM	-	-	-
Heptacloro Ep.B	<LQM	-	-	-
Oxiclordana	<LQM	-	-	-
$\gamma$ -Clordana	<LQM	-	-	-
$\alpha$ -Clordana	<LQM	-	-	-
<b>Clordanas totais</b>	<b>&lt;0,97</b>	-	-	-
<i>o,p'</i> -DDE	3,59	2,13	7,45	<LQM
<i>p,p'</i> -DDE	1,43	1,28	4,20	<LQM
<i>o,p'</i> -DDD	<LQM	-	-	-
<i>p,p'</i> -DDD	1,26	2,02	6,65	<LQM
<i>o,p'</i> -DDT	2,95	5,60	13,28	<LQM
<i>p,p'</i> -DDT	<LQM	-	-	-
<b>DDTs totais</b>	<b>9,23</b>	<b>5,58</b>	<b>24,37</b>	<b>3,13</b>
Isodrin	<LQM	-	-	-
Dieldrin	<LQM	-	-	-
Endrin	<LQM	-	-	-
<b>Drins totais</b>	<b>&lt;0,99</b>	-	-	-
Endossulfan I	<LQM	-	-	-
Endossulfan II	<LQM	-	-	-
HCB	1,72	1,75	6,33	n.d.
Metoxicloro	<LQM	-	-	-
Mirex	<LQM	-	-	-

<LQM: abaixo do limite de quantificação do método

**Tabela 4.6.** Concentração de OCPs em *Sula leucogaster*, em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido.

Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo
$\alpha$ -HCH	<LQM	-	-	-
$\beta$ -HCH	<LQM	-	-	-
$\gamma$ -HCH	2,31	0,34	2,55	2,07
$\delta$ -HCH	<LQM	-	-	-
<b>HCH total</b>	<b>2,31</b>	<b>0,34</b>	<b>2,55</b>	<b>2,07</b>
<b>Heptacloro Ep.A</b>	<LQM	-	-	-
<b>Heptacloro Ep.B</b>	<LQM	-	-	-
<b>Oxiclordana</b>	<LQM	-	-	-
<b><math>\gamma</math>-Clordana</b>	<LQM	-	-	-
<b><math>\alpha</math>-Clordana</b>	<LQM	-	-	-
<b>Clordanas totais</b>	<b>&lt;0,97</b>	-	-	-
<b><i>o,p'</i>-DDE</b>	3,79	1,03	4,52	3,06
<b><i>p,p'</i>-DDE</b>	3,62	1,07	4,38	2,87
<b><i>o,p'</i>-DDD</b>	<LQM	-	-	-
<b><i>p,p'</i>-DDD</b>	<LQM	-	-	-
<b><i>o,p'</i>-DDT</b>	<LQM	-	-	-
<b><i>p,p'</i>-DDT</b>	0,72	1,02	1,44	<LQM
<b>DDTs totais</b>	<b>8,13</b>	<b>1,08</b>	<b>8,89</b>	<b>7,37</b>
<b>Isodrin</b>	<LQM	-	-	-
<b>Dieldrin</b>	<LQM	-	-	-
<b>Endrin</b>	<LQM	-	-	-
<b>Drins totais</b>	<b>&lt;0,99</b>	-	-	-
<b>Endossulfan I</b>	<LQM	-	-	-
<b>Endossulfan II</b>	<LQM	-	-	-
<b>HCB</b>	0,88	1,24	1,76	<LQM
<b>Metoxicloro</b>	<LQM	-	-	-
<b>Mirex</b>	<LQM	-	-	-

&lt;LQM: abaixo do limite de quantificação do método

**Tabela 4.7.** Concentração de OCPs em *Grapsus grapsus*, em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido.

Compostos	Média	$\sigma$	Máximo	Mínimo
$\alpha$ -HCH	<LQM	-	-	-
$\beta$ -HCH	<LQM	-	-	-
$\gamma$ -HCH	0,86	1,17	3,12	<LQM
$\delta$ -HCH	<LQM	-	-	-
<b>HCH total</b>	<b>0,86</b>	<b>1,17</b>	<b>3,12</b>	<b>&lt;1,40</b>
<b>Heptacloro Ep.A</b>	<LQM	-	-	-
<b>Heptacloro Ep.B</b>	<LQM	-	-	-
<b>Oxiclordana</b>	<LQM	-	-	-
<b><math>\gamma</math>-Clordana</b>	<LQM	-	-	-
<b><math>\alpha</math>-Clordana</b>	<LQM	-	-	-
<b>Clordanas totais</b>	<b>&lt;0,97</b>	-	-	-
<b><i>o,p'</i>-DDE</b>	1,10	0,77	2,40	<LQM
<b><i>p,p'</i>-DDE</b>	0,58	0,79	2,10	<LQM
<b><i>o,p'</i>-DDD</b>	0,32	1,15	4,15	<LQM
<b><i>p,p'</i>-DDD</b>	0,30	1,06	3,84	<LQM
<b><i>o,p'</i>-DDT</b>	0,13	0,45	1,63	<LQM
<b><i>p,p'</i>-DDT</b>	0,61	2,21	7,96	<LQM
<b>DDTs totais</b>	<b>3,03</b>	<b>4,93</b>	<b>18,86</b>	<b>&lt;0,87</b>
<b>Isodrin</b>	<LQM	-	-	-
<b>Dieldrin</b>	<LQM	-	-	-
<b>Endrin</b>	<LQM	-	-	-
<b>Drins totais</b>	<b>&lt;0,99</b>	-	-	-
<b>Endossulfan I</b>	<LQM	-	-	-
<b>Endossulfan II</b>	<LQM	-	-	-
<b>HCB</b>	0,12	0,42	1,51	<LQM
<b>Metoxicloro</b>	<LQM	-	-	-
<b>Mirex</b>	<LQM	-	-	-

<LQM: abaixo do limite de quantificação do método

Dentre todos os pesticidas analisados, apenas os níveis de  $\gamma$ -HCH, HCB e os DDTs e seus metabólitos estiveram acima dos respectivos limites de quantificação e os resultados estão discutidos nos tópicos a seguir.

#### 4.1.2.1. Ciclohexanos

Dentre os isômeros do HCH estudados nas 3 espécies, em nenhuma amostra foram detectados resíduos de  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH e  $\delta$ -HCH acima dos respectivos limites de quantificação. A única forma detectada foi o composto  $\gamma$ -HCH, mais conhecido pelo nome comercial de Lindano (UNEP, 2009).

Os teores encontrados nas três espécies estão disponíveis na figura 4.6.

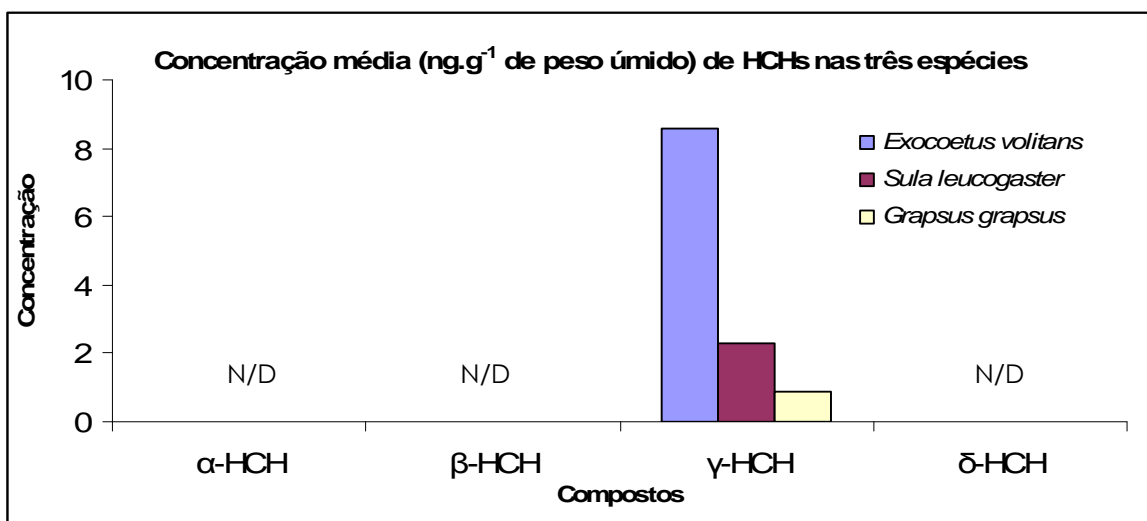


Figura 4.6. Concentração média (em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido) de HCHs nas três espécies.

O  $\gamma$ -HCH foi detectado em 78% das amostras de *E. volitans* e os valores variaram de <1,63 ng g<sup>-1</sup> a 25,56 ng g<sup>-1</sup>.

As duas amostras de *S. leucogaster* apresentaram concentrações quantificáveis do isômero  $\gamma$  e seus valores variaram de 2,07 ng g<sup>-1</sup> a 2,55 ng g<sup>-1</sup>.

Também foi detectado  $\gamma$ -HCH em 38% das amostras de *G. grapsus*, sendo que os valores variaram de <1,63 ng g<sup>-1</sup> a 3,12 ng g<sup>-1</sup>.

O padrão de distribuição de concentração do  $\gamma$ -HCH não é muito bem definido como o caso dos PCBs e seu comportamento é bem distinto do padrão de distribuição dos outros poluentes para as três espécies estudadas. O fato de haver predomínio da forma  $\gamma$  em relação aos outros isômeros sugere a contaminação por Lindano (produto comercial que contém esse isômero na forma purificada segundo), já uma proporção elevada da forma  $\alpha$  em relação a forma  $\gamma$  sugeriria



uma contaminação pelo produto técnico (Montone *et al.*, 2005). Apesar do composto  $\gamma$ -HCH se apresentar em concentrações médias muito próximas do seu respectivo LQM e de ser o único isômero ciclohexânico detectado nas amostras analisadas, a sua presença denota a característica do processo cíclico de redistribuição e dispersão através do transporte atmosférico global, uma vez que a produção e uso agrícola do Lindano só foram banidas em 2009 como parte da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2009). Em nível mundial, o HCH foi muito utilizado na fumigação de sementes, devido à sua estabilidade térmica e no Brasil foi especificamente usado nas culturas de café, soja e algodão, bem como no controle da doença de Chagas (Weber & Montone, 1990).

As concentrações de  $\gamma$ -HCH foram maiores em indivíduos de *E. volitans*, seguidos pelos indivíduos de *S. leucogaster* e *G. grapsus*. Tais circunstâncias segundo Pandit *et al.* (2001) podem indicar uma distinção na eficiência de biotransformação e no fator de bioacumulação de cada espécie, bem como uma limitada introdução desses pesticidas no ambiente. Também segundo Pandit (*op. cit.*), os HCHs se volatilizam e degradam rapidamente em ambientes tropicais e por isso baixos valores podem ser encontrados em indivíduos dessa região, mesmo em níveis maiores da cadeia trófica, como por exemplo, é o caso das aves deste estudo.

#### **4.1.2.2. Ciclodienos – Clordanas e Drins**

As concentrações dos Drins e clordanas, que incluem tanto os precursores quanto os metabólitos, apresentaram-se abaixo do limite de quantificação do método e portanto não foi possível traçar nas amostras analisadas um padrão definido de distribuição para os mesmos.

A não ocorrência dos ciclodienos em geral e em específico do Heptacloro e do Aldrin nas espécies estudadas levando em consideração o transporte atmosférico global como principal fonte de contaminação em áreas remotas tal qual o ASPSP é reflexo do decrescente uso deste grupo de agrotóxicos desde 1987. A *Velsicol Chemical Corporation*, único fabricante de Heptacloro e Aldrin cancelou em 1987 espontaneamente a venda devido aos seus respectivos

potenciais riscos de carcinogenicidade, persistência e bioacumulação na cadeia trófica (Lima, 2002).

#### 4.1.2.3. DDTs

O DDT foi um dos praguicidas mais difundidos na segunda metade do século XX devido à ação inseticida rápida e prolongada, baixo custo de produção e aplicação e seu uso indiscriminado, estimado em cerca de 2 milhões de toneladas entre 1940 e 1973, somente nos EUA causou o inconveniente da distribuição e acumulação por praticamente todo o planeta, sendo detectados níveis de resíduos em praticamente todos os compartimentos bióticos e abióticos globais (Jesus, 2002).

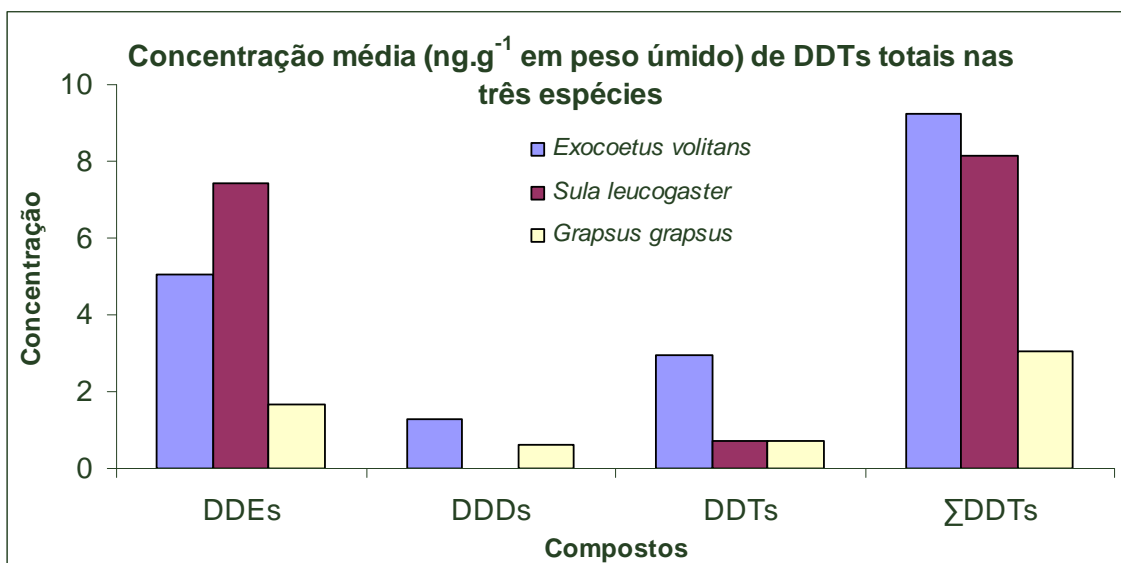
No Brasil foi proibido a partir de 1985 com restrições para uso apenas por órgãos públicos e até o fim de seus estoques, porém apenas em 14 de maio de 2009 entrou em vigor a Lei Federal nº 11.936, proibindo em território nacional a fabricação, importação, exportação, manutenção em estoque, comercialização e uso do respectivo composto químico e derivados (BRASIL, 2009).

O DDT e seus metabólitos podem ser transportados no ambiente por processos de solubilização, adsorção, bioacumulação ou volatilização (de Jesus, 2002).

O DDT pode alcançar a atmosfera através da evaporação dos resíduos presentes no solo e na água, ou durante sua aplicação no controle de vetores causadores de doenças como malária e uma vez na atmosfera, as partículas são impulsionadas pelos ventos para longe da fonte de aplicação (OPAS, 1982).

Acredita-se que a precipitação seja a maior via de remoção do DDT da atmosfera, embora difusão para grandes corpos d'água e transformação química também ocorram (OPAS, *op cit.*)

Os valores médios de concentração dos isômeros encontrados nas três espécies estão disponíveis na figura 4.7.



**Figura 4.7.** Concentração média (em ng g<sup>-1</sup> de peso úmido) de DDTs totais nas três espécies.

Foram encontrados resíduos dos DDTs e seus metabólitos (*o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE) nas três espécies estudadas e os valores médios de DDTs totais foram em peso úmido de 9,23 ng g<sup>-1</sup> para peixe-voador (*E. volitans*), de 8,13 ng g<sup>-1</sup> para atobá-marrom (*S. leucogaster*) e de 3,03 ng g<sup>-1</sup> para caranguejo aratu (*G. grapsus*).

Os DDTs totais foram detectados em todas as amostras de *E. volitans*, onde apenas o metabólito *o,p'*-DDD e o isômero *p,p'*-DDT não foram detectados em nenhum indivíduo e os valores médios totais variaram de 3,13 ng g<sup>-1</sup> a 34,37 ng g<sup>-1</sup>.

As duas amostras de *S. leucogaster* apresentaram concentrações acima do LQM para DDTs totais, porém os metabólitos *o,p'*-DDD e *p,p'*-DDD e o isômero *o,p'*-DDT ficaram abaixo dos respectivos LQMs em ambas as amostras. Os valores médios totais foram de 7,37 ng g<sup>-1</sup> na amostra SL01 e de 8,89 ng g<sup>-1</sup> na amostra SL02.

Foram detectados DDTs totais em 85% das amostras de *G. grapsus*, sendo que apenas as amostras GG04 e GG09 não apresentaram valores acima dos

LQMs para nenhum congênere. Os valores médios totais variaram de  $<3,13 \text{ ng g}^{-1}$  a  $18,86 \text{ ng g}^{-1}$ .

Os valores encontrados de DDTs totais nos organismos em estudo refletem a persistência e o perfil bioacumulativo, bem como o grau de dispersão e o processo de redistribuição deste grupo de poluente organoclorado no meio ambiente, e em particular no ambiente marinho, uma vez que seu uso foi restrito e/ou banido em vários países de forma rigorosa em 1970 devido ao alto poder residual e conseqüente impacto ecológico (Heck, 2001).

O composto mais abundante foi o *o,p'*-DDE, presente em 96% das amostras de *E. volitans*, nas duas amostras de *S. leucogaster* e em 80% das amostras de *G. grapsus*. Logo em seguida seu isômero *p,p'*-DDE esteve presente em 65% das amostras de *E. volitans*, também nas duas amostras de *S. leucogaster* e em 38% das amostras de *G. grapsus*. São notáveis os altos valores de DDEs com relação aos valores dos isômeros precursores do DDT, apesar dos valores detectados de DDTs totais serem significativamente baixos. Uma característica muito importante apresentada nesse estudo é que apesar das maiores proporções dos metabólitos DDE e DDD em comparação ao DDT precursor ser um comportamento esperado devido ao declínio no uso e aos processos de degradação e biotransformação, foram detectados proporções ligeiramente maiores dos congêneres *o,p'* substituídos em relação aos congêneres *p,p'* substituídos, tanto para DDE, quanto para DDT em alguns indivíduos.

Esse padrão residual é bem distinto e pouco observado em outras partes do mundo, onde normalmente os congêneres *p,p'* substituídos se apresentam em maior proporção que os congêneres *o,p'* substituídos (Lee *et al.*, 2001; Kajiwara *et al.*, 2008; Guruge *et al.*, 2001) justamente pelo fato de a mistura técnica que foi largamente produzida e comercializada até meados da década de 70 ter em sua composição mais de 60% do *p,p'*-DDT como princípio ativo e apenas 20% do congênere *o,p'*-DDT em sua composição mássica. Todavia, Yogui (2002) relatou esse comportamento distinto dos metabólitos do *o,p'*-DDT sugerindo que os respectivos compostos pudessem ser relativamente mais estáveis que os congêneres *p,p'* na natureza pelo fato de em seu estudo os primeiros

apresentarem proporção parecida tanto na formulação técnica quanto nos organismos estudados. Deve-se ressaltar entretanto que como os níveis encontrados estão muito próximos dos respectivos limites de quantificação em várias amostras e mesmo em muitas outras não foi possível a quantificação, as maiores proporções supracitadas podem não ser significativas e portanto não representativas quanto a esse tipo de padrão residual.

Na perspectiva de inferir o perfil comportamental de tais compostos para as espécies em estudo ainda sobre a questão de maiores proporções dos metabólitos do DDT em relação ao DDT precursor foi utilizada a relação proposta por Aguilar (1984), onde índices acima de 0.6 da razão DDE/ (DDT + DDE + DDD) têm sido atribuídos à contaminação antiga por DDT.

Os índices foram de 0.55 para *Exocoetus volitans*, de 0.91 para *Sula leucogaster* e de 0.55 para *Grapsus grapsus*, sustentando a hipótese inicial de que presença de DDTs no ecossistema do ASPSP, apesar de acontecer por um processo homogêneo de redistribuição atmosférica, tem diminuído consideravelmente com relação que aos primeiros dados coletados na região por Weber (1983) que serão comparados posteriormente no item 4.1.3.

As maiores proporções dos metabólitos de DDT em comparação ao DDT original refletem o perfil mundial de desuso deste tipo de pesticida que apesar de já estar estabelecido em equilíbrio em muitos dos compartimentos ambientais, teve seu uso banido e/ou restringido e por isso se apresenta em quantidades residuais e conseqüentemente nas suas formas degradadas em maior proporção.

#### **4.1.2.4. Hexaclorobenzeno**

Em várias amostras, os valores de HCB estiveram muito próximos ao respectivo limite de quantificação do método, entretanto foi possível observar acumulação desse poluente nos organismos em estudo. Os valores médios totais em peso úmido foram de 1,72 ng g<sup>-1</sup> para peixe-voador (*E. volitans*), de 0,88 ng g<sup>-1</sup> para atobá-marrom (*Sula leucogaster*) e de 0,12 ng g<sup>-1</sup> para aratu (*Grapsus grapsus*).

O HCB esteve presente em cerca de 65% das amostras da espécie *Exocoetus volitans* e os valores médios variaram de  $<1,36 \text{ ng g}^{-1}$  a  $6,33 \text{ ng g}^{-1}$ .

Apenas as amostras SL02 da espécie *Sula leucogaster* e GG12 da espécie *Grapsus grapsus* apresentaram concentrações de HCB acima do limite de quantificação para o referido pesticida e os respectivos valores encontrados foram  $1,76 \text{ ng g}^{-1}$  e  $1,51 \text{ ng g}^{-1}$ .

O HCB é classificado como produto químico sintético de atividade fungicida, porém registrado também como poluente orgânico persistente de uso industrial, que pode estar presente em águas oceânicas pelo processo de destilação global, onde os poluentes são transportados por via atmosférica para longas distâncias da sua fonte. Todavia segundo Tanabe *et al.* (1993), a volatilidade do HCB contribui para que o mesmo não se constitua numa fonte de poluição severa em ambientes marinhos tropicais e, portanto os baixos valores encontrados nesse estudo podem estar associados a esse perfil de distribuição, uma vez que apesar do transporte atmosférico poder constituir a principal fonte de contaminação, a região equatorial de baixa latitude do ASPSP não fornece condições para que haja a presença significativa de compostos extremamente voláteis e relativamente influenciados pelo processo de destilação global, como é o caso do HCB. Por outro lado, o processo de destilação global em larga escala associado à alta estabilidade química do HCB é um fator importante que contribue para a relativa presença e predominância do composto dentre os pesticidas organoclorados em vários trabalhos realizados em ecossistemas polares como o trabalho de Cleeman *et al.* (2000) que relatou valores médios de HCB em fígado de espécies de peixes pelágicos na região ártica da Groenlândia variando entre  $4,2 \text{ ng g}^{-1}$  e  $11 \text{ ng g}^{-1}$  em peso úmido e o trabalho de Cipro *et al.* (2010) que apresentou valores médios de HCB em ovos gorados de espécies de pinguim no ambiente antártico variando de  $4,99 \text{ ng g}^{-1}$  a  $39,1 \text{ ng g}^{-1}$  em peso úmido.

#### **4.1.3. Difenil Éter Polibromados (PBDEs) nos organismos em estudo**

O Limite de Quantificação do Método (LQM) para PBDEs totais foi de 3,40 ng g<sup>-1</sup> e todas as amostras se apresentaram abaixo do respectivo valor, indicando que suas presença e distribuição no ASPSP não são significativas e mensuráveis com níveis seguros de incerteza, apesar do comportamento químico e ambiental semelhantes aos outros POPs.

#### **4.1.4. Dados comparativos de PCBs e DDTs**

Estudos de poluentes orgânicos na região do ASPSP são escassos. Entre fevereiro e março de 1979, durante a realização do First Global Atlantic Research Project Experiment (GARP), a Organização Meteorológica Mundial (WMO) e a FAPESP financiaram a instalação de uma estação meteorológica automática da Ilha Belmonte do Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Por ocasião da instalação dessa estação, realizada pelo pessoal do Instituto Oceanográfico, do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, Instituto Nacional de Atividades Espaciais (INPE) e da Columbia University de Nova Iorque, foram coletadas amostras de peixes, aves e sedimentos para determinação de poluentes orgânicos persistentes. Os dados sobre os níveis de referência dos bifenilos policlorados (PCBs) e DDTs em organismos e algas marinhas e aves dessa região do Atlântico Equatorial provavelmente foi pioneiro na época e representam os únicos dados da região (Weber, 1983).

O trabalho de Weber (1983) é considerado pioneiro no estudo de POPs no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e relata valores dos mesmos em várias espécies locais, inclusive nas 3 espécies pesquisadas no presente trabalho. Os dados comparativos estão apresentados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8.** Valores médios Comparativos de PCBs e DDTs nas três espécies em ng g<sup>-1</sup> em peso úmido.

<i>Espécie</i>	$\sum$ PCBs	$\sum$ DDTs	<i>Referência</i>
<i>Exocoetus volitans</i>	62,23	9,23	Presente estudo
	15	2	Weber, 1983
<i>Sula leucogaster</i>	85,81	8,13	Presente estudo
	155	51	Weber, 1983
<i>Grapsus grapsus</i>	43,40	3,03	Presente estudo
	7	3	Weber, 1983

Valores de mesma ordem de grandeza podem ser observados nas três espécies locais e em ambos os estudos denotando a homogênea distribuição e os efeitos de dispersão, persistência e acumulação dos respectivos compostos nos vastos compartimentos ambientais (camada atmosférica, interface oceano-atmosfera, difusão na coluna d'água e adsorção no material particulado) do ASPSP.

A relação presa - predador respectivamente entre as espécies *E. volitans* e *S. leucogaster* e o hábito detritívoro oportunista característico da espécie *G. grapsus*, importante por reciclar e devolver à cadeia alimentar restos orgânicos para reaproveitamento pelos demais organismos vivos representam níveis tróficos bem definidos e característicos do ecossistema em estudo e acabam por refletir o significativo nível de persistência e o efeito de bioacumulação dos POPs distribuídos no ecossistema do ASPSP.

Os valores de concentração de PCBs e DDTs encontrados nos indivíduos juvenis de *Sula leucogaster* do presente trabalho sugerem que apesar do limitado tempo de vida das respectivas aves (cerca de 1 ano de vida segundo SECIRM, 2009), efeitos bioacumulativos são consideráveis, uma vez que os respectivos valores estão próximos dos valores encontrados no trabalho de Weber (1983).

Estudos complementares com indivíduos adultos, como também em números significativos de ovos de *Sula leucogaster* poderiam sustentar a hipótese de que o nível desses POPs nesse grupo de aves está altamente associado aos processos de transferência mãe - filhote (ovo) e aos efeitos bioacumulativos relativos ao tempo de vida do indivíduo, assim como é observado em estudos sobre o fator temporal bioacumulativo (Donaldson *et al.*, 1997; Guruge *et al.*, 1997)



e o efeito de transferência fêmea-ovo (Jaspers *et al.*, 2005; Albanis *et al.*, 2003) em diversas outras aves de elevado nível trófico.

A persistência e homogênea distribuição dos DDTs podem também ser evidenciadas se comparados os valores entre ambos os estudos, porém pode-se verificar que houve um expressivo decréscimo com relação aos valores encontrados por Weber, principalmente na espécie *Sula Leucogaster*. Esses valores podem ser resultados tanto do efeito da maturação onde novamente o indivíduo ainda jovem realmente não possui níveis muito altos do poluente em questão, como também da brusca queda da produção e uso do pesticida a partir da década de 70, quando então foi considerado um dos poluentes ambientais mais perigosos e diversos países baniram e/ou restringiram de forma rigorosa sua utilização (OPAS, 1982).

De um modo geral, as concentrações de PCBs e DDTs encontradas no presente estudo podem ser consideradas baixas e se comparadas com concentrações em organismos de outros locais remotos e também tidos como áreas relativamente isentas da presença de POPs (Tabela 4.9).

**Tabela 4.9.** Concentrações totais de PCBs e DDTs em organismos de diversas Ilhas Oceânicas (ng g<sup>-1</sup> em peso úmido).

<b>Espécie/Tecido Analisado</b>	<b>Local</b>	<b>Intervalo</b>	<b>Referência</b>
<i>Xiphias gladius</i> – Peixe espada / Fígado	Arquipélago de Açores – Atlântico Norte	∑PCBs: 8,43 - 294,17 ∑DDTs: <0.01-17,44	Stefanelli <i>et al.</i> , 2004
<i>Salvelinus alpinus</i> – truta /	Ilha de Bjørnøya – Lago Øyangen - Noruega	∑PCBs: <LDM - 49 ∑DDTs: <LDM - 4	Evenset <i>et al.</i> , 2004
<i>Exocoetus volitans</i> – peixe-voador	Arquipélago de São Pedro e São Paulo	∑PCBs: <1,69 – 127,73 ∑DDTs: 3,13 – 24,37	Presente Estudo
<i>Larus dominicanus</i> – Gaivota	Ilhas Kerguelen – Índico Sul	∑PCBs: 162 - 540 ∑DDTs: 17 - 37	Monod <i>et al.</i> , 1992
<i>Sula leucogaster</i> – Atobá-marrom	Arquipélago de São Pedro e São Paulo	∑PCBs: 73,46 – 98,15 ∑DDTs: 7,37 – 8,89	Presente Estudo

Stefanelli *et al.* (2004) compararam níveis de poluentes em peixes-espada (um predador marinho de topo) do Mar Mediterrâneo e das Ilhas de Açores,

analisando 34 congêneres de PCBs e os DDTs totais em fígado, músculo e gordura. Baseado nos resultados apenas para fígado, concluíram que as maiores concentrações dos contaminantes orgânicos medidos no Mar Mediterrâneo indicaram que atividades antropogênicas, como urbanização e prática agrícola afetaram a qualidade da água desta área, enquanto os relativamente menores valores encontrados no Oceano Atlântico refletiram a distância das fontes antropogênicas de contaminação e portanto indicando o transporte atmosférico como fonte principal de contaminação, assim como o considerável fator de diluição.

Evenset *et al.* (2004) encontraram níveis residuais de contaminantes organoclorados ( $\Sigma 7$ PCBs e DDTs totais) em fígado de Trutas do Ártico de dois lagos localizados na Ilha de Bjørnøya. Através das análises isotópicas de Nitrogênio 15 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) observaram que os relativos maiores valores de poluentes relatados para um dos lagos (lago Ellasjøen) estava associado ao maior nível trófico dos organismos do específico ecossistema. Concluíram também que como os lagos da Ilha de Bjørnøya são remotos, localizados a mais de 500 km de qualquer fonte de contaminação conhecida, a presença de POPs estava fortemente associada ao transporte atmosférico de longa distância e que os respectivos altos valores encontrados foram atribuídos a maior precipitação e o aporte de guano das aves que o lago como área de repouso.

Monod *et al.* (1992) coletaram tecidos (fígado, músculo peitoral e gordura) de aves das Ilhas Kerguelen, um ecossistema localizado ao sudoeste do Oceano Índico há mais de 4800 km da costa leste da África do Sul para avaliação do nível de poluentes organoclorados (PCBs e DDTs totais). Concluíram que os valores de DDTs totais medidos nas respectivas aves em Kerguelen foram similares à outras áreas oceânicas ao sul do globo e que poderiam ser caracterizados como níveis de linha de base para esse oceano, entretanto os altos valores de PCBs medidos eram consistentes com a hipótese de relatadas atividades antropogênicas como queimas dos resíduos industriais e vazamentos acidentais durante manutenções de transformadores elétricos provenientes da Baía de Morbihan, porto principal

das Ilhas Kerguelen, assim como o efeito do transporte atmosférico continental de longa distância.

Pode-se verificar que os valores de PCBs totais e DDTs totais relatados nos respectivos estudos são bastantes semelhantes aos dados do presente trabalho, principalmente no caso dos DDTs que se apresentam nas mesmas ordens de grandeza em todos os organismos comparados. No caso dos PCBs os valores se apresentam uma única ordem de grandeza acima apenas para os Peixes-espada e Gaivotas, que como apontado pelos autores são organismos com nível trófico bem definido e relativamente maior tendem a apresentar níveis de contaminantes maiores devido ao efeito biomagnificativo.

Em todos os trabalhos relatados, o grau de exposição e o nível de acumulação foram semelhantes e o transporte atmosférico de longa distância foi indicado como principal fonte de exposição e contaminação para essas áreas consideradas remotas. Este fato demonstra o efeito dispersivo e homogêneo da referida fonte assim como os efeitos biacumulativos e biomagnificativos nas biotas locais e portanto a relevância e importância dos mesmos como bioindicadores de contaminação.

## 5. Conclusões

Foi observada a ocorrência de diversos tipos de poluentes organoclorados nas espécies de Peixe-voador (*Exocoetus volitans*), Atobá-marrom (*Sula leucogaster*) e Aratu (*Grapsus grapsus*) do Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Nas amostras não houve ocorrência determinável dos poluentes organobromados.

Apesar da localização remota e da relativa preservabilidade, as concentrações dos poluentes nos tecidos das espécies locais estudadas foram mensuráveis e significativas, demonstrando que áreas como essa não estão isentas da influência de agentes antrópicos oriundos das regiões costeiras, como o caso dos poluentes orgânicos persistentes que facilmente podem ser emitidos e dispersados na atmosfera integrando um processo cíclico de contaminação global.

As baixas quantidades dos contaminantes encontradas nas espécies em geral sugerem um relativo grau de isolamento e preservação do Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

O perfil bioacumulativo de distribuição dos poluentes organoclorados nos vários níveis da cadeia trófica demonstrou o alto fator de persistência desses compostos no meio ambiente, o reflexo da redistribuição no ambiente proveniente de aplicações antigas e o importante papel dos indivíduos locais como bioindicadores de poluição.

Não foi observada biomagnificação dos poluentes orgânicos persistentes, devido ao perfil homogêneo de distribuição dos mesmos nos organismos em estudo, de forma que não foram evidenciados de forma efetiva aumentos nas ordens de grandeza das concentrações relatadas em função do nível trófico.

Os PCBs foram os compostos predominantes, se comparados todos os grupos de poluentes pesquisados, seguidos pelos diclorodifeniletanos, ciclohexanos, ciclodienos e benzenoclorados, sugerindo através das maiores proporções dos grupos com menor grau de cloração que realmente o principal meio e fonte de contaminação em áreas remotas é o transporte atmosférico dispersivo e global.

O estudo de POPs na biota do Arquipélago de São Pedro e São Paulo contribuiu para elucidar o comportamento e distribuição desses compostos em ambientes remotos do oceano atlântico.

## 6. Referências Bibliográficas

- ADDISON, R.F.; PATERSON, S.; MACKAY, D. 1983. The predicted environmental distribution of some PCB replacements. *Chemosphere*, 12(6): 827-834.
- AGUILAR, A. 1984. Relationship of DDE/ $\Sigma$ DDT in marine mammals to the chronology of DDT input into the ecosystem. *Canadian Journal Fisheries and Aquatic Science*, 41:840-844.
- ALBANIS, T.A.; GOUTNER, V.; KONSTANTINOOU, I.K.; FRIGIS, K. 2003. Organochlorine contaminants in eggs of the yellow-legged gull (*Larus cachinnans michahellis*) in the North Eastern Mediterranean: is this gull a suitable biomonitor for the region?. *Environmental Pollution*, 126(2): 245-255.
- [ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2000. Division of Toxicology Information Branch. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Atlanta.
- BARBOSA FILHO, R.C. 2004. Abundância, estrutura etária e reprodução do atobá-marrom (*Sula Leucogaster*) no Arquipélago de São Pedro e São Paulo – Brasil. Dissertação de mestrado – Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 146 p.
- BOTH, R. & FREITAS, T.O.R. 2004. Aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. In: Branco, J.O. (org) Aves marinhas e insulares brasileiras: Bioecologia e conservação. Editora Univali. Cap.9. p.193-212.
- BRASIL. Lei nº 11.936, de 14 de maio de 2009.
- CAMPOS, T.F.C. Proposta de sítio geológico do Brasil para registro no Patrimônio mundial (World Heritage Committee - UNESCO). 2004.
- CARQUEIJA, C.R.G. & GOUVÊA, E.P. 1998. Hábito alimentar de *Callinectes larvatus* Ordway (crustacea, decapoda, portunidae) no manguezal de Jirituba, Baía de Todos os Santos, Bahia. *Revista Brasileira de Zoologia*, 15(1): 273-278.
- CIPRO, C.V.Z. 2007. Ocorrência de compostos organoclorados em *Euphasia superba* e em ovos gorados de pinguins do gênero *Pygoscelis*. Dissertação de

- Mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP).
- CIPRO, C.V.Z.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.C. 2010. Occurrence of organochlorine compounds in *Euphasia superba* and unhatched eggs of *Pygoscellis* genus penguins from Admiralty Bay (King George Island, Antarctica) and estimation of biomagnification factors. *Chemosphere*, p 767-771.
- COUSINS, I.T.; HARTLIEB, N.; TEICHMANN, C. 1997. Measured and predicted volatilisation fluxes of PCBs from contaminated sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 102: 105-118.
- CLARK, R. B. 2001. *Marine Pollution*. 5<sup>rd</sup> edition. Oxford University Press. 172p.
- CLEEMAN, M.; RIGET, F.; PAULSEN, G.B.; KLUNGSOYR, J.; DIETZ, R. 2000. Organochlorines in Greenland marine fish, mussels, and sediments. *The Science Of The Total Environment*, 245: 81-102.
- DE BÔER, J.; WESTER, P. G.; KLAMER, H. J. C.; LEWIS, W. E. & BOON, J. P. 1998. Do flame retardants threaten ocean life?, *Nature*, 394:28-29.
- DE WIT, C. A. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, 46 (5), 583-624.
- DONALDSON, G. M.; BRAUNE, B. M.; GASTON, A. J.; NOBLE, D. G. 1997. Organochlorine and Heavy Metal Residues in Breast Muscle of Known-Age Thick-Milled Murre ( *Uria lomvia* ) from Canadian Arctic. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 33:340-435.
- DE JESUS, M.G.S. 2002. DDT. In: Fernícola, N.A.G.G.; Oliveira, S.S. *Cadernos de Referência Ambiental*, vol 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 343-382
- ENDO, S.; TAKIZAWA, R.; OKUDA, K.; TAKADA, H.; CHIBA, K.; KANEHIRO, H.; OGI, H.; YAMASHITA, R.; DATE, T. 2005. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine pollution bulletin*, 50: 1103-1114.
- EVENSET, A.; CHRISTENSEN, G.N.; SKOTVOLD, T.; FJELD, E.; SCHLABACH, M.; WARTENA, E.; GREGOR, D. 2004. A comparison of organic contaminants in two high arctic lake ecosystems, Bjørnøya (Bear Island), Norway. *The*

- Science of the Total Environment 318, 125e141.
- FEITOZA, B.M.; ROCHA, L.A.; LUIZ-JR., O.J.; FLOETER, S.R.; GASPARINI, J.L. 2003. Reef fishes of St. Paul's rocks: new records and notes on biology and zoogeography. Aqua Journal of Ichthyology and Aquatic Biology, 7(2):61-82.
- FURNESS, R. W. & CAMPHUYSEN, K. C. J. 1997. Seabirds as monitors of the marine environment. ICES Journal of Marine Science, 54: 726–737.
- GURUGE, K.S.; TANABE, S.; FUKUDA, M.; YAMAGASHI, S.; TATSUKAWA, R. 1997. Accumulation Pattern of Persistent Organochlorine Residues in Common Cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Japan. Marine Pollution Bulletin, 34 (3): 186-193.
- GURUGE, K.S.; TANAKA, H.; TANABE, S. 2001. Concentration and toxic potential of polychlorinated biphenyl congeners in migratory oceanic birds from the North Pacific and the Southern Ocean. Marine Environmental Research, 52:271-288.
- HARVEY, G.R.; STEINHAUER, W.G. 1973. Atmospheric transport of polychlorobiphenyls to the North Atlantic. Atmospheric Environmental, 8: 777-782.
- HECK, M.C.; COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. 2001. Aspectos farmacocinéticos e degradação no meio ambiente dos compostos organoclorados, Bol. SBCTA, v. 35, n.1/2, p.33-40.
- HÉKINIAN, R.; JUTEAU, T.; GRACIA, E.; UDINTSEV, G.; SICHLER, B.; SICHEL, S.E.; APPRIOUAL, R. 2000. Submersible observations of Equatorial Atlantic Mantle: The St. Paul Frature Zone region. Marine Geophysical Research, 21, 529-560.
- JASPERS, V.; COVACI, A.; MAERVOET, J.; TAUWE, T., VOORSPOELS, S.; SCHEPENS, P.; EENS, M. 2005. Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in eggs of little owls (*Athene noctua*) from Belgium. Environmental Pollution, 136(1): 81-88.
- JAYARAMAN, S.; PRUELL, R. J.; MCKINNEY, R. 2001. Extraction of organic contaminants from marine sediments and tissues using microwave energy.



- Chemosphere, 44: 181-191.
- JESUS, M. das G.S. 2002. DDT. In: Fernícola, N.A.G.G.; Oliveira, S.S. Cadernos de Referência Ambiental, vol 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 63-120.
- JONES, K. C. & VOOGT, P. 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100: 209-221.
- KAJIWARA, N.; WATANABE, M.; WILSON, S.; EYBATOV, T.; MITROFANOV, I. V.; AUBREY, D. G.; KHURASKIN, L. S.; MIYAZAKI, N.; TANABE, S. 2008. Persistent organic pollutants (POPs) in Caspian seals of unusual mortality event during 2000 and 2001. *Environmental Pollution* 152:431-442.
- LARSSON, P. 1983. Transport of <sup>14</sup>C-labelled PCB-compounds from sediments to water and from water to air in laboratory model systems. *Water Research*: 17:1317-1326.
- LEE, K. T.; TANABE, S.; KOH, C. H. 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. *Environmental Pollution* 114: 207-213.
- LIMA, I. V. de. 2002. Heptacloro. In: Fernícola, N.A.G.G.; Oliveira, S.S. Cadernos de Referência Ambiental, vol 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 343-382
- MELLINK, E.; RIOJAS-LÓPEZ, M.E.; LUÉVANO-ESPARZA, J. 2009. Organochlorine content and shell thickness in brown booby (*Sula leucogaster*) eggs in the Gulf of California and the southern Pacific coast of Mexico. *Environmental Pollution* 157, 2184-2188.
- MONTONE, R. C.; TANIGUCHI, S.; BOIAN, C.; WEBER, R. R. 2005. PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of southwest Atlantic and Antarctic Oceans. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 50: 778-782.
- MONOD, J.; ARNAUD, P.M.; ARNOUX, A. 1992. The Level of Pollution of Kerguelen Islands Biota by Organochlorine Compounds During the Seventies. *Marine Pollution Bulletin*, 24(12): 626-629.
- NAVES, L.C.; BRUSQUE, L.F.; VOOREN, C.M. 2002. Feeding ecology of *Sula leucogaster*, *Anous stolidus* and *Anous minutus* at Saint Peter and Saint

- Paul's Rocks, Brazil. Ararajuba, 10(1):21-30.
- OLIVEIRA, G.M.; EVANGELISTA, J.E.V.; FERREIRA, B.P. 1997. Considerações sobre a biologia e a pesca no arquipélago dos penedos de São Pedro e São Paulo. Boletim Técnico Científico, CEPENE, Tamandaré, v.5,n.1.
- [OPAS] ORGANIZATION PANAMERICANA DE LA SALUD. 1982. Criterios de salud ambiental 9: DDT y sus derivados. Organizacion Mundial de la Salud,. 221 p.
- PANDIT, G. G.; MOHAN RAO, A.; JHA, S. K.; KRISHNAMOORTHY, T. M.; KALE, S. P.; RAGHU, K.; MURTHY, N. B. K. 2001. Monitoring of organochlorine pesticides residues in the indian marine environment. Chemosphere 44:301-305.
- PETERSON, R.G. & STRAMMA, L. 1991. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. Progress in Oceanography, 26. 1-73 p.
- PINHEIRO, P.B. 2004. Biologia do peixe-rei, *Elagatis bipinnulatus* (Quoy & Gaimard, 1824) capturado na zona econômica exclusiva (ZEE) do nordeste do Brasil. Dissertação de mestrado em Oceanografia. Universidade Federal de Pernambuco. 62p.
- RAHMAN, F.; LANGFORD, K. H.; SCRIMSHAW & LESTER, J. N. 2001. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. The Science of the Total Environment, 275:1-17.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, 27(5): 771-780p.
- RIEHL, H. 1979. Climate and weather in the tropics. London: Academic Press. XII.
- REVIZEE, 1996, PROGRAMA REVIZEE. Coordenação Geral do Programa REVIZEE. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. Brasília, 1996. 32 p.
- SALGADO, P. E. de T. 2002. Bifenilas Policloradas. In: Fernícola, N.A.G.G.; Oliveira, S.S. Cadernos de Referência Ambiental, vol 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 63-120.
- SCHULZ, D.E.; PETRICK, G.; DUINKER, J.C. 1989. Complete Characterization of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Commercial Aroclor and Clophen

- Mixtures by Multidimensional Gas Chromatography- Electron Capture Detection. *Environ. Sci. Technol.* 23, 852-859.
- SECIRM, 2009. O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos de Estação Científica/Orgs. Danielle de Lima Viana... [et al.] – Brasília, DF.
- SERICANO, J.L. 1993. The American oyster (*Crassostrea virginica*) as a bioindicator of trace organic contamination. Ph.D. Dissertation, United States: College of Geosciences and Maritime Studies of Texas A&M University.
- SOLÉ, M.; PORTE, C.; ALBAIGÉS, J. 2000. Hydrocarbons, PCBs and DDT in the NW Mediterranean deep-sea fish *Mora moro*. *Deep-Sea Research I* 48:495-513.
- STEFANELLI, P.; AUSILI, A.; DI MUCCIO, A.; FOSSI, C.; DI MUCCIO, S.; ROSSI, S.; COLASANTI, A. 2004. Organochlorine compounds in tissues of swordfish (*Xiphias gladius*) from Mediterranean Sea and Azores islands. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 938-950.
- STRAMMA, L. Geostrophic transport of the South Equatorial Current in the Atlantic. *Journal of Marine Research*, 49 (2), 281-294.
- TANIGUCHI, S. 2002. 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, 160 p.
- TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.C.; BICEGO, M.C.; COLABUONO, F.I.; WEBER, R.R.; SERICANO, J.L. 2009. Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the fat tissue of seabirds from King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 129-133p.
- TAPIE, N.; BUDZINSKI, H.; LE MÉNACH, K. 2008. Fast and efficient extraction methods for the analysis of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in biological matrices. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 391: 2169-2177.
- TCHERNIA, P. 1980. Descriptive regional oceanography, Pergamon. Oxford, 253pp.
- UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 2009. Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

- Fourth Meeting, UNEP/POP/COP.4/38. Geneva, 4-8 May.
- VASKE, J.R.T.; LESSA, R.P.; NOBREGA, M.; MONTEALEGRE-QUIJANO, S.; SANTANA, F.M.; BEZZERA Jr., J.L. 2005. A checklist of fishes from Saint Peter and Saint Paul Arquipélago, Brazil. *Journal of Applied Ichthyology*, 21:75-79.
- WADE, T. L. & CANTILLO, A. Y., 1994. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues – chemistry workbook. In: NOAA Technical Memo NOS ORCA 77 (National Status and Trends Program for Marine Environmental Quality), NOAA , Silver Spring, MD.
- WANIA, F. & MACKAY, D. 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30: 390A-396A.
- WEBER. R. R. 1983. DDT and PCBs in Equatorial Atlantic Organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 14(7)274-275.
- WEBER, R.R.; MONTONE, R.C. 1990. Distribution of organochlorines in the atmosphere of the South Atlantic and Antarctic Oceans. In. Kurtz, D.A. (Ed.). *Long range transport of pesticides*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, pp 185-197.
- [WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1994. Brominated Diphenyl Ethers. *Environmental Health Criteria* N° 162. WHO International Program on Chemical Safety.
- [WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2003. Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects. *Concise International Chemical Assessment Document* 55.
- WONG, A.; LEI, Y. D.; ALAEE, M. & WANIA F. 2001. Vapor pressure of the Polibrominated diphenyl ethers. *Journal of Chemistry & Engineering Data*, 46:239-242.
- YOGUI, G. T.; SANTOS, M. C. O. & MONTONE, R. C. (2003). Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (*Sotalia fluviatilis*) from the Cananéia estuary, Southeastern Brazil. *Science of the Total Environment*, 312:67-78.

YOGUI, G. T. 2002. Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica). Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 139 p.

## ANEXO I – PLANILHAS

*Grapsus grapsus* – Pesticidas (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)

Compostos	GG01	GG02	GG03	GG04	GG05	GG06	GG07	GG08	GG09	GG10	GG11	GG12	GG13
<b>α-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>β-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>γ-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	2.03	1.88	3.12	<LQM	<LQM	2.31	<LQM	1.79
<b>δ-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>HCH total</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>2.03</b>	<b>1.88</b>	<b>3.12</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>2.31</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>1.79</b>
<b>Heptacloro Ep.A</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Heptacloro Ep.B</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Oxiclordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>γ-Clordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>α-Clordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Clordanas totais</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>
<b>o,p'-DDE</b>	1.05	0.90	<LQM	<LQM	0.90	0.89	1.35	2.40	<LQM	1.68	2.03	1.54	1.60
<b>p,p'-DDE</b>	<LQM	<LQM	2.10	<LQM	<LQM	<LQM	1.52	<LQM	<LQM	1.24	<LQM	1.37	1.29
<b>o,p'-DDD</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	4.15	<LQM	<LQM	<LQM
<b>p,p'-DDD</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.84	<LQM	<LQM	<LQM
<b>o,p'-DDT</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	1.63
<b>p,p'-DDT</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	7.96	<LQM	<LQM	<LQM
<b>DDTs totais</b>	<b>1.05</b>	<b>0.90</b>	<b>2.10</b>	<b>&lt;0,87</b>	<b>0.90</b>	<b>0.89</b>	<b>2.87</b>	<b>2.40</b>	<b>&lt;0,87</b>	<b>18.86</b>	<b>2.03</b>	<b>2.91</b>	<b>4.52</b>
<b>Isodrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Dieldrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Endrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Drins totais</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>
<b>Endossulfan I</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Endossulfan II</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>HCB</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	1.51	<LQM
<b>Metoxicloro</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM

&lt;LQM: abaixo do limite de quantificação do método

***Sula leucogaster* – Pesticidas (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)**

<b>Compostos</b>	<b>SL01</b>	<b>SL02</b>
<b>α-HCH</b>	<LQM	<LQM
<b>β-HCH</b>	<LQM	<LQM
<b>γ-HCH</b>	2.55	2.07
<b>δ-HCH</b>	<LQM	<LQM
<b>HCH total</b>	<b>2.55</b>	<b>2.07</b>
<b>Heptacloro Ep.A</b>	<LQM	<LQM
<b>Heptacloro Ep.B</b>	<LQM	<LQM
<b>Oxiclordana</b>	<LQM	<LQM
<b>γ-Clordana</b>	<LQM	<LQM
<b>α-Clordana</b>	<LQM	<LQM
<b>Clordanas totais</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>
<b>o,p'-DDE</b>	3.06	4.52
<b>p,p'-DDE</b>	2.87	4.38
<b>o,p'-DDD</b>	<LQM	<LQM
<b>p,p'-DDD</b>	<LQM	<LQM
<b>o,p'-DDT</b>	<LQM	<LQM
<b>p,p'-DDT</b>	1.44	<LQM
<b>DDTs totais</b>	<b>7.37</b>	<b>8.89</b>
<b>Isodrin</b>	<LQM	<LQM
<b>Dieldrin</b>	<LQM	<LQM
<b>Endrin</b>	<LQM	<LQM
<b>Drins totais</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>
<b>Endossulfan I</b>	<LQM	<LQM
<b>Endossulfan II</b>	<LQM	<LQM
<b>HCB</b>	<LQM	1.76
<b>Metoxicloro</b>	<LQM	<LQM

<LQM: abaixo do limite de quantificação do método

**Exocoetus volitans – 1ª parte - Pesticidas (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)**

Compostos	EV01	EV02	EV03	EV04	EV05	EV06	EV07	EV08	EV09	EV10	EV11	EV12	EV13	EV14
<b>α-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>β-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>γ-HCH</b>	2.36	<LQM	2.43	8.67	16.12	8.65	11.28	<LQM	12.42	10.31	10.46	13.85	<LQM	2.20
<b>δ-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>HCH total</b>	<b>2.36</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>2.43</b>	<b>8.67</b>	<b>16.12</b>	<b>8.65</b>	<b>11.28</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>12.42</b>	<b>10.31</b>	<b>10.46</b>	<b>13.85</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>2.20</b>
<b>Heptacloro Ep.A</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Heptacloro Ep.B</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Oxiclordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>γ-Clordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>α-Clordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Clordanas totais</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>10.03</b>	<b>17.55</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>1.17</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>9.21</b>	<b>2.46</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>6.62</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>
<b>o,p'-DDE</b>	2.22	5.07	6.68	<LQM	7.38	1.74	7.45	3.38	6.13	1.54	3.13	1.84	3.56	2.06
<b>p,p'-DDE</b>	2.13	2.76	<LQM	1.33	3.13	1.67	<LQM	1.97	<LQM	3.11	<LQM	2.60	1.77	1.56
<b>o,p'-DDD</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>p,p'-DDD</b>	<LQM	<LQM	<LQM	6.16	<LQM	2.58	<LQM	<LQM	<LQM	2.37	<LQM	6.65	<LQM	2.26
<b>o,p'-DDT</b>	<LQM	<LQM	<LQM	13.85	<LQM	5.82	<LQM	<LQM	<LQM	8.63	<LQM	13.28	<LQM	4.62
<b>p,p'-DDT</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>DDTs totais</b>	<b>4.36</b>	<b>7.83</b>	<b>6.68</b>	<b>21.34</b>	<b>10.51</b>	<b>11.81</b>	<b>7.45</b>	<b>5.35</b>	<b>6.13</b>	<b>15.65</b>	<b>3.13</b>	<b>24.37</b>	<b>5.33</b>	<b>10.50</b>
<b>Isodrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Dieldrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Endrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Drins totais</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>
<b>Endossulfan I</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Endossulfan II</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>HCB</b>	2.16	<LQM	<LQM	1.88	5.19	1.56	<LQM	<LQM	1.36	2.10	1.57	6.33	<LQM	1.51
<b>Metoxicloro</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM

&lt;LQM: abaixo do limite de quantificação do método



**Exocoetus volitans – 2ª parte - Pesticidas (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)**

Compostos	EV15	EV16	EV17	EV18	EV19	EV20	EV21	EV22	EV23	EV24	EV25	EV26	EV27	EV28
<b>α-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>β-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>γ-HCH</b>	7.93	12.68	9.80	<LQM	8.55	<LQM	<LQM	11.46	25.56	17.27	16.54	11.23	8.61	11.98
<b>δ-HCH</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>HCH total</b>	<b>7.93</b>	<b>12.68</b>	<b>9.80</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>8.55</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>&lt;1,40</b>	<b>11.46</b>	<b>25.56</b>	<b>17.27</b>	<b>16.54</b>	<b>11.23</b>	<b>8.61</b>	<b>11.98</b>
<b>Heptacloro Ep.A</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Heptacloro Ep.B</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Oxiclordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>γ-Clordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>α-Clordana</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Clordanas totais</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>	<b>&lt;0,97</b>
<b>o,p'-DDE</b>	1.14	6.43	4.72	5.48	1.43	3.42	3.75	1.93	6.19	1.87	4.57	1.36	1.58	4.62
<b>p,p'-DDE</b>	<LQM	<LQM	<LQM	4.20	1.38	3.62	1.99	1.40	<LQM	2.36	<LQM	1.40	1.63	<LQM
<b>o,p'-DDD</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>p,p'-DDD</b>	2.18	<LQM	<LQM	<LQM	1.44	<LQM	<LQM	2.91	<LQM	5.28	<LQM	3.55	<LQM	<LQM
<b>o,p'-DDT</b>	6.75	<LQM	<LQM	<LQM	4.02	<LQM	<LQM	4.90	<LQM	12.71	<LQM	6.14	1.73	<LQM
<b>p,p'-DDT</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>DDTs totais</b>	<b>10.07</b>	<b>6.43</b>	<b>4.72</b>	<b>9.68</b>	<b>8.27</b>	<b>7.03</b>	<b>5.74</b>	<b>11.14</b>	<b>6.19</b>	<b>22.22</b>	<b>4.57</b>	<b>12.46</b>	<b>4.94</b>	<b>4.62</b>
<b>Isodrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Dieldrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Endrin</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Drins totais</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>	<b>&lt;0,99</b>
<b>Endossulfan I</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>Endossulfan II</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
<b>HCB</b>	2.69	1.39	4.56	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	4.23	<LQM	3.25	1.49	2.15	2.64	2.18
<b>Metoxicloro</b>	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM

&lt;LQM: abaixo do limite de quantificação do método

**Grapsus grapsus - PCBs (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)**

Compostos	GG01	GG02	GG03	GG04	GG05	GG06	GG07	GG08	GG09	GG10	GG11	GG12	GG13
PCB 8	<LQM	<LQM	2.24	<LQM	3.33	2.97	2.33	1.80	2.02	4.47	3.54	3.52	2.13
PCB 18	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.39	2.17	<LQM	2.08	2.23	2.88	2.83	2.23	2.07
PCB 31	2.60	<LQM	2.95	<LQM	4.37	3.96	2.36	3.58	3.21	2.32	2.93	4.10	3.18
PCB 28	3.56	3.66	3.56	<LQM	7.12	7.94	4.71	4.08	4.38	2.37	4.13	4.48	4.66
PCB 33	2.23	2.25	2.63	<LQM	3.89	3.18	2.12	3.00	2.21	2.83	2.71	3.00	2.65
PCB 52	3.52	3.92	4.43	3.20	7.78	5.38	3.26	4.80	4.46	4.60	5.60	4.57	5.38
PCB 49	<LQM	<LQM	2.18	<LQM	3.23	3.15	<LQM	2.14	<LQM	2.49	2.41	2.19	<LQM
PCB 44	2.68	<LQM	2.79	<LQM	4.19	3.72	3.15	2.65	3.02	<LQM	3.99	<LQM	3.35
PCB 74	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.00	2.35	<LQM	<LQM	<LQM	2.36	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 70	3.01	3.23	3.15	3.79	6.17	5.43	3.23	3.70	3.74	6.38	3.67	4.18	3.97
PCB 66	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	4.67	3.17	<LQM	<LQM	2.58	4.83	2.95	3.09	2.88
PCB 95	2.66	2.82	2.86	3.19	4.17	3.88	3.29	3.71	3.03	4.18	3.95	2.98	2.82
PCB56/60	<LQM	<LQM	1.91	1.93	2.59	2.72	<LQM	<LQM	<LQM	3.58	<LQM	<LQM	2.38
PCB 101	2.95	2.61	3.34	4.32	5.95	3.98	3.36	3.40	3.41	8.08	3.64	3.55	3.57
PCB 99	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.71	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 97	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.21	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 81	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 87	<LQM	<LQM	2.28	<LQM	2.42	2.49	1.87	<LQM	<LQM	4.76	<LQM	<LQM	2.16
PCB 77	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 110	<LQM	2.46	<LQM	3.83	3.75	3.32	2.80	2.87	<LQM	8.99	2.56	2.41	2.82
PCB 151	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 149	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 118	<LQM	<LQM	<LQM	2.93	2.63	3.39	<LQM	<LQM	<LQM	6.97	<LQM	<LQM	2.53
PCB 153	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	4.03	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 132	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 105	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	2.72	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 141	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 138	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	4.64	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 158	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 187	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 183	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 128	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 167	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 174	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 177	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 156	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 157	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 180	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 170	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 199	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 203	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 189	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 195	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 194	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 206	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 209	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
ΣPCBs	23.20	20.95	34.32	23.18	72.64	63.19	32.47	37.81	34.29	90.40	44.91	40.30	46.54

&lt;LQM: abaixo do limite de quantificação do método

***Sula leucogaster* - PCBs (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)**

<b>Compostos</b>	<b>SL01</b>	<b>SL02</b>
<b>PCB 8</b>	<LQM	1.87
<b>PCB 18</b>	<LQM	2.14
<b>PCB 31</b>	4.30	6.93
<b>PCB 28</b>	7.81	9.71
<b>PCB 33</b>	3.65	4.20
<b>PCB 52</b>	6.06	8.52
<b>PCB 49</b>	3.19	3.44
<b>PCB 44</b>	<LQM	4.52
<b>PCB 74</b>	5.28	5.66
<b>PCB 70</b>	8.73	10.30
<b>PCB 66</b>	6.26	7.02
<b>PCB 95</b>	<LQM	3.37
<b>PCB56/60</b>	4.36	4.08
<b>PCB 101</b>	5.43	6.87
<b>PCB 99</b>	2.92	3.50
<b>PCB 97</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 81</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 87</b>	2.58	3.05
<b>PCB 77</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 110</b>	3.53	4.53
<b>PCB 151</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 149</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 118</b>	5.21	6.03
<b>PCB 153</b>	1.88	<LQM
<b>PCB 132</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 105</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 141</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 138</b>	2.27	2.41
<b>PCB 158</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 187</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 183</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 128</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 167</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 174</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 177</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 156</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 157</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 180</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 170</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 199</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 203</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 189</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 195</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 194</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 206</b>	<LQM	<LQM
<b>PCB 209</b>	<LQM	<LQM
<b>∑PCBs</b>	<b>73.46</b>	<b>98.15</b>

<LQM: abaixo do limite de quantificação do método

**Exocoetus volitans – 1ª parte - PCBs (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)**

Compostos	EV01	EV02	EV03	EV04	EV05	EV06	EV07	EV08	EV09	EV10	EV11	EV12	EV13	EV14
PCB 8	2.50	<LQM	<LQM	3.71	15.17	6.33	5.16	<LQM	6.13	2.25	2.33	6.09	<LQM	<LQM
PCB 18	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	11.00	4.68	4.52	<LQM	4.86	<LQM	1.94	3.31	<LQM	<LQM
PCB 31	4.48	5.21	<LQM	5.29	10.36	6.44	5.81	6.49	5.89	4.81	4.08	4.80	3.92	<LQM
PCB 28	7.87	6.67	2.42	9.11	12.21	10.23	13.04	11.03	6.48	7.47	10.26	7.47	7.07	<LQM
PCB 33	3.42	3.66	<LQM	3.48	7.54	4.54	6.16	3.61	2.75	2.76	3.03	3.33	2.06	<LQM
PCB 52	6.12	6.97	<LQM	6.47	10.32	6.60	8.85	6.34	4.58	5.12	5.11	6.40	4.42	<LQM
PCB 49	3.87	4.30	<LQM	2.71	5.41	2.73	3.95	3.14	<LQM	2.57	2.73	2.85	2.19	<LQM
PCB 44	2.66	2.84	<LQM	3.11	5.39	2.98	3.72	2.97	<LQM	<LQM	<LQM	3.50	<LQM	<LQM
PCB 74	4.82	4.64	<LQM	4.07	3.10	<LQM	3.79	6.38	<LQM	3.09	<LQM	<LQM	3.42	<LQM
PCB 70	7.24	7.45	<LQM	7.41	4.17	<LQM	6.80	9.43	<LQM	5.89	<LQM	2.34	6.03	<LQM
PCB 66	5.98	5.91	<LQM	4.59	2.81	<LQM	4.25	6.09	<LQM	2.63	<LQM	<LQM	4.25	<LQM
PCB 95	<LQM	<LQM	<LQM	2.54	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB56/60	3.35	3.37	<LQM	3.24	<LQM	<LQM	2.96	3.83	<LQM	2.30	<LQM	<LQM	3.04	<LQM
PCB 101	6.20	5.31	<LQM	5.19	1.84	<LQM	2.78	6.36	<LQM	6.07	<LQM	<LQM	3.44	<LQM
PCB 99	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 97	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 81	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 87	2.51	2.47	1.88	3.02	<LQM	<LQM	<LQM	2.70	<LQM	2.23	<LQM	<LQM	2.32	<LQM
PCB 77	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 110	3.61	4.25	<LQM	4.16	<LQM	<LQM	<LQM	3.55	<LQM	3.20	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 151	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 149	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 118	3.83	4.77	<LQM	4.26	<LQM	<LQM	3.27	5.00	<LQM	4.70	<LQM	<LQM	3.61	<LQM
PCB 153	<LQM	<LQM	<LQM	1.69	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.84	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 132	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 105	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 141	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 138	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 158	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 187	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 183	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 128	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 167	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 174	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 177	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 156	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 157	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 180	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 170	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 199	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 203	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	6.63	<LQM
PCB 189	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 195	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 194	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 206	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 209	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
ΣPCBs	68.46	67.82	4.30	74.05	89.32	44.53	75.06	76.92	30.69	58.93	29.48	40.09	52.40	0.00

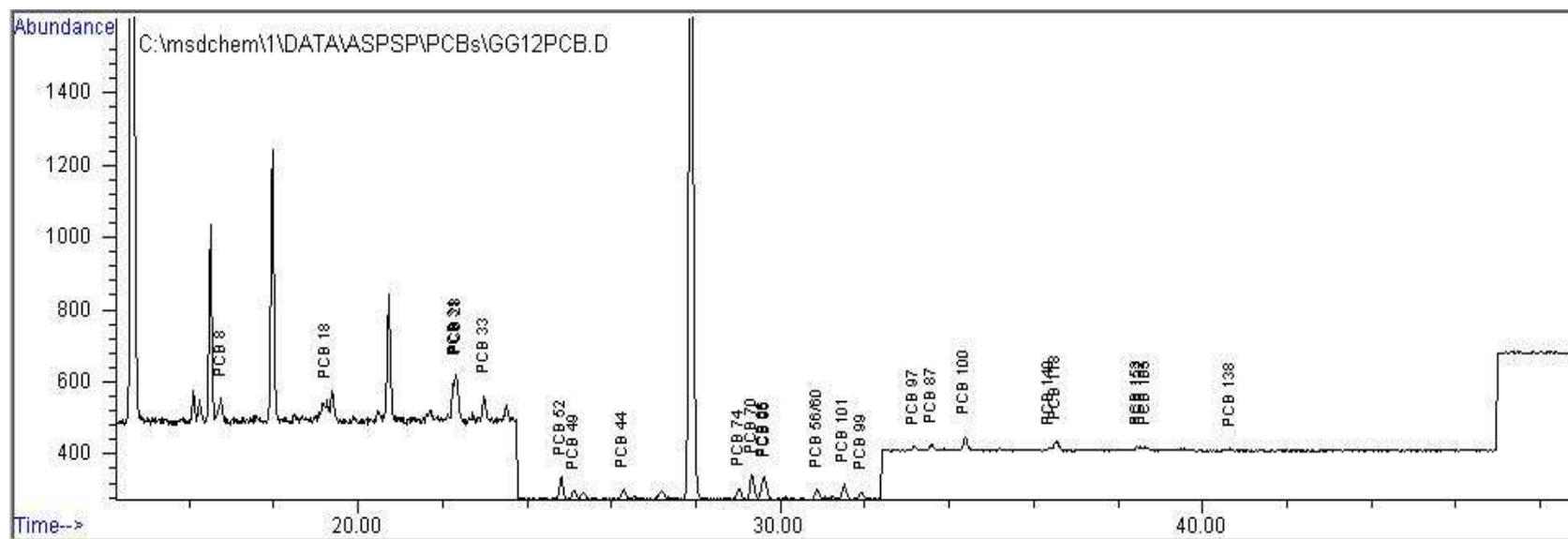
&lt;LQM: abaixo do limite de quantificação do método

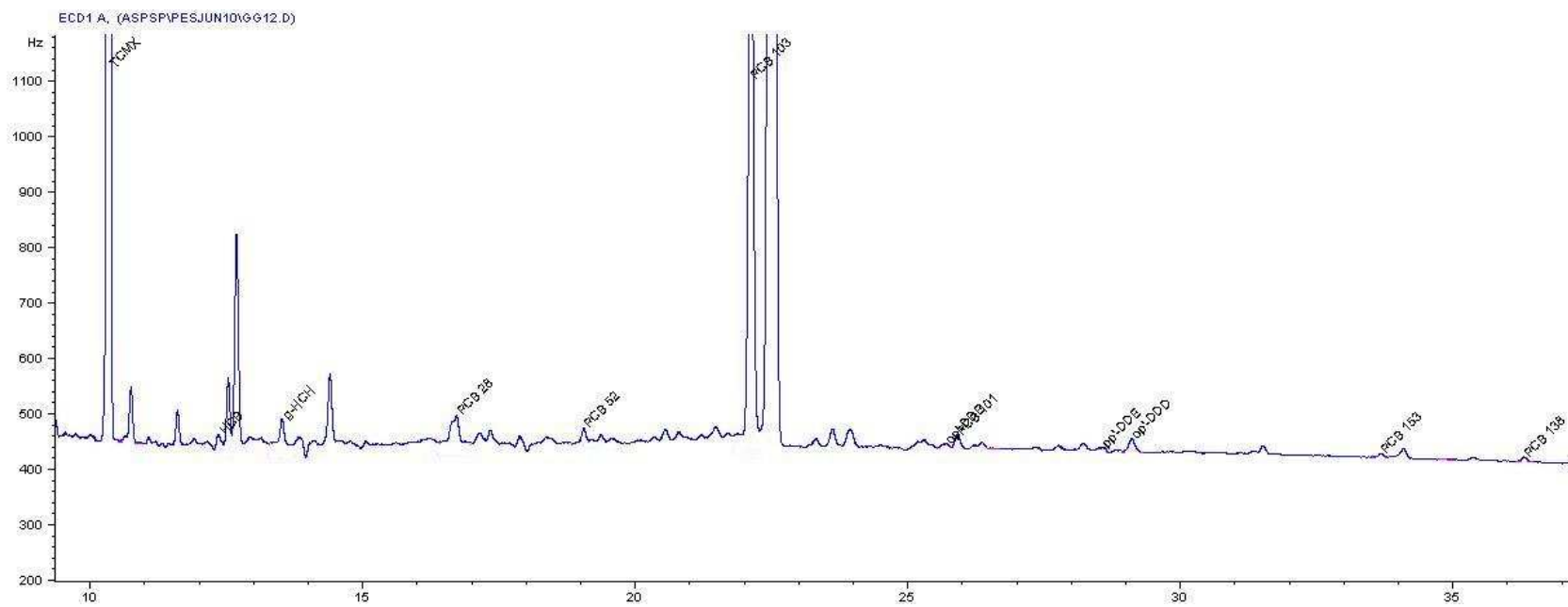
**Exocoetus volitans – 2ª parte - PCBs (em ng g<sup>-1</sup> peso úmido)**

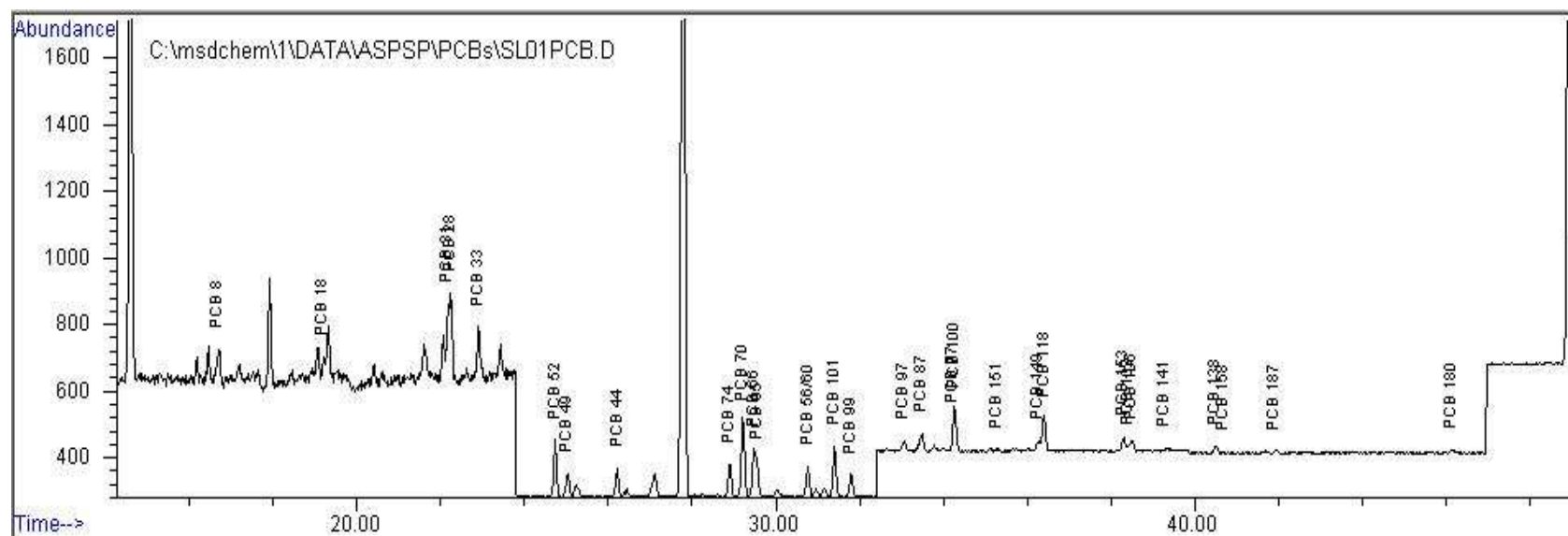
Compostos	EV15	EV16	EV17	EV18	EV19	EV20	EV21	EV22	EV23	EV24	EV25	EV26	EV27	EV28
PCB 8	1.71	6.21	<LQM	<LQM	2.27	<LQM	<LQM	6.72	3.59	4.52	4.88	19.91	4.90	3.22
PCB 18	<LQM	6.47	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.83	2.65	3.53	4.43	14.67	3.40	2.08
PCB 31	2.76	8.13	2.29	7.50	5.36	6.14	4.46	5.42	4.93	9.53	11.03	9.75	6.11	4.16
PCB 28	6.25	11.06	5.09	12.98	9.22	8.51	7.43	9.99	11.15	9.51	14.72	13.23	9.52	8.41
PCB 33	<LQM	5.70	2.50	4.65	4.08	3.13	2.69	4.18	5.06	5.31	7.22	9.26	4.64	2.96
PCB 52	3.77	7.57	4.45	9.31	7.40	5.73	7.70	4.32	7.79	7.64	14.13	8.94	6.70	4.34
PCB 49	<LQM	3.49	<LQM	4.89	3.21	3.44	4.08	3.06	4.31	4.24	5.44	5.04	2.38	<LQM
PCB 44	<LQM	3.98	<LQM	5.02	3.93	3.41	4.51	2.67	4.36	4.40	8.52	6.06	3.11	<LQM
PCB 74	<LQM	<LQM	<LQM	4.93	4.49	5.62	6.18	2.68	4.04	4.62	5.42	3.25	2.45	3.34
PCB 70	<LQM	<LQM	<LQM	11.06	8.15	8.02	11.31	4.97	8.23	8.74	10.68	2.58	5.78	4.50
PCB 66	<LQM	<LQM	<LQM	7.67	5.64	6.92	8.35	<LQM	3.67	6.43	7.03	<LQM	4.27	3.72
PCB 95	<LQM	<LQM	<LQM	3.22	3.01	<LQM	4.43	<LQM	2.49	3.62	4.85	2.62	<LQM	<LQM
PCB56/60	<LQM	<LQM	<LQM	3.63	3.10	4.22	4.60	1.85	2.22	3.41	3.42	2.12	<LQM	2.03
PCB 101	<LQM	<LQM	<LQM	7.81	4.85	6.12	10.15	2.70	5.38	7.59	7.43	1.78	3.63	3.66
PCB 99	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3.07	<LQM	3.84	<LQM	<LQM	<LQM	3.00	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 97	<LQM	<LQM	<LQM	2.06	<LQM	<LQM	2.67	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 81	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 87	<LQM	<LQM	<LQM	2.81	2.93	3.01	4.88	<LQM	3.12	3.09	4.03	<LQM	2.54	<LQM
PCB 77	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 110	<LQM	<LQM	<LQM	5.55	4.46	3.17	7.57	<LQM	<LQM	5.69	4.70	<LQM	3.66	<LQM
PCB 151	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 149	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 118	<LQM	<LQM	<LQM	5.78	5.41	5.42	8.78	<LQM	<LQM	5.79	5.06	<LQM	3.42	2.52
PCB 153	<LQM	<LQM	<LQM	2.06	<LQM	<LQM	2.86	<LQM	<LQM	2.30	1.74	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 132	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 105	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	2.63	<LQM	<LQM	2.39	<LQM	3.62	2.44	<LQM
PCB 141	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 138	<LQM	<LQM	<LQM	3.33	2.29	<LQM	4.91	<LQM	<LQM	2.84	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 158	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 187	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 183	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 128	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 167	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 174	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 177	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 156	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 157	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 180	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 170	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 199	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 203	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 189	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 195	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 194	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 206	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 209	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
ΣPCBs	14.49	52.61	14.33	104.26	82.87	72.86	114.03	52.39	72.99	105.19	127.73	102.83	68.95	44.94

&lt;LQM: abaixo do limite de quantificação do método

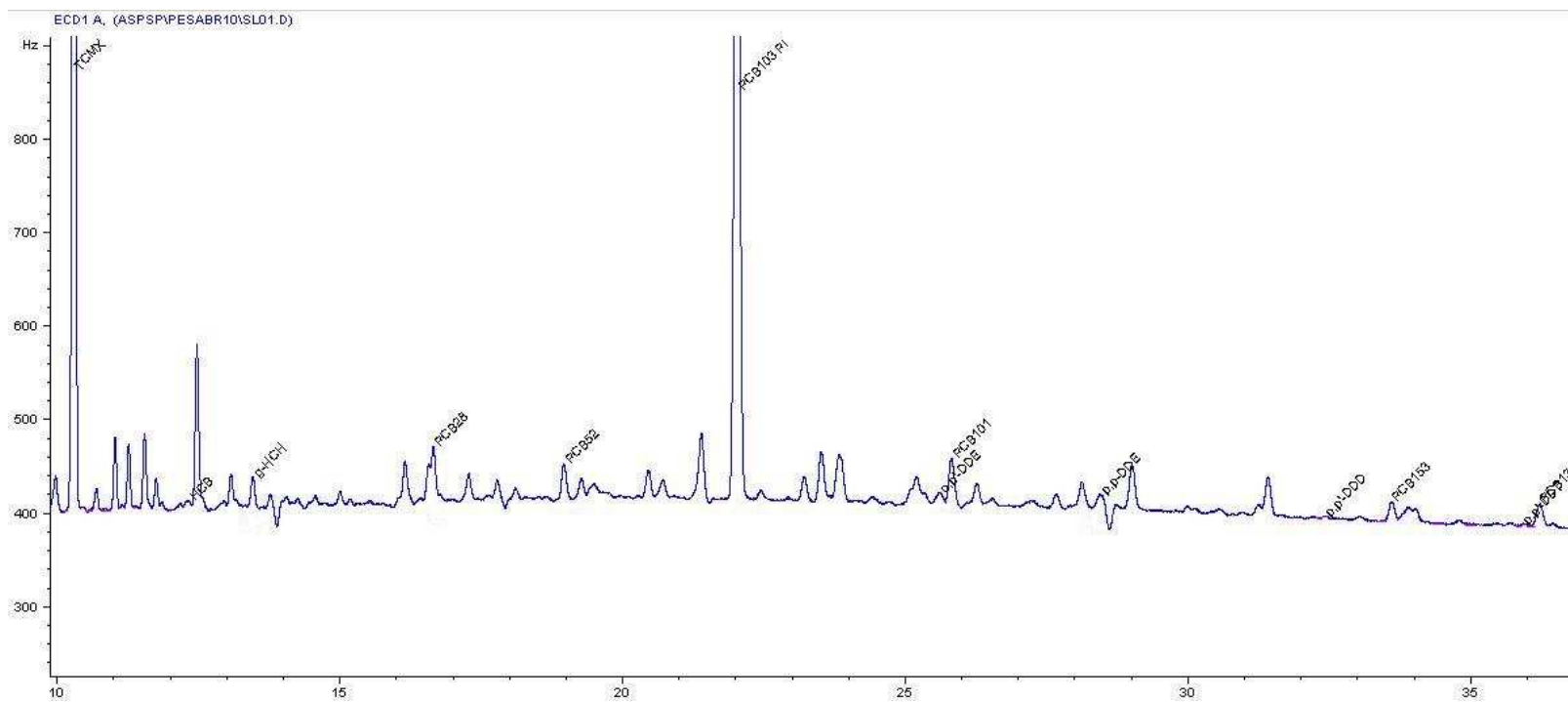
## ANEXO II – CROMATOGRAMAS

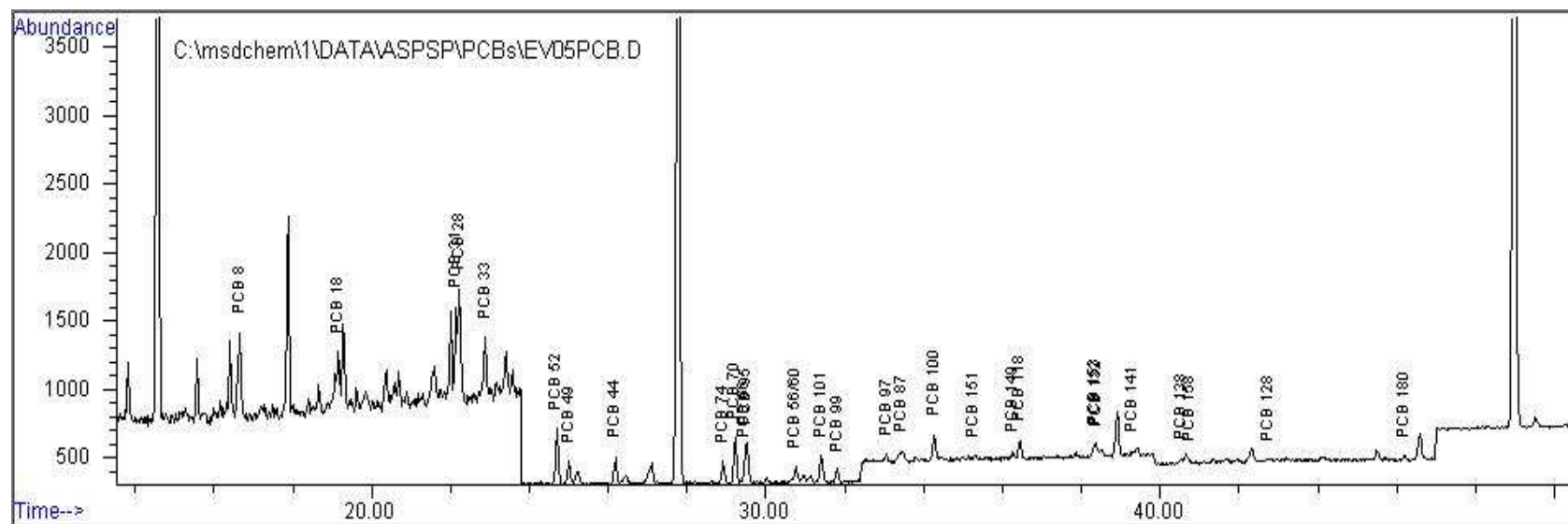
Cromatograma típico de PCBs analisado em GC-MS - Amostra GG12 – *Grapsus grapsus*

**Cromatograma típico de Pesticidas analisado em GC-ECD - Amostra GG12 – *Grapsus grapsus***

**Cromatograma típico de PCBs analisado em GC-MS - Amostra SL01 – *Sula leucogaster***



**Cromatograma típico de Pesticidas analisado em GC-ECD - Amostra SL01 – *Sula leucogaster***

**Cromatograma típico de PCBs analisado em GC-MS - Amostra EV05 – *Exocoetus volitans***

**Cromatograma típico de Pesticidas analisado em GC-ECD - Amostra EV05 – *Exocoetus volitans***