



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

ANDRESA DE JESUS DA ENCARNAÇÃO

**Ocorrência de compostos organoclorados em Chumbinho (*Anomalocardia
brasiliiana*) na Baía de Todos os Santos**

**SALVADOR
2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

ANDRESA DE JESUS DA ENCARNAÇÃO

Monografia apresentada ao
Curso de Graduação em
Oceanografia, Instituto de
Geociências, Universidade
Federal da Bahia, como requisito
para a obtenção do grau de
Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Prof. Dra. Juliana
Leonel

Co-orientadora: MSC. Daniele
Almeida Miranda

**Ocorrência de Compostos Organoclorados em Chumbinho (*Anomalocardia
brasiliiana*) na Baía de Todos os Santos**

**SALVADOR
2017**

Resumo

Os Poluentes orgânicos persistentes (POPs), uma vez liberados para o ambiente, permanecem resistentes à degradação por longos períodos de tempo devido suas propriedades físico-químicas. Além disso, bioacumulam e biomagnificam ao longo da cadeia trófica. O consumo humano de elevadas taxas destes compostos podem causar problemas de desenvolvimento, perturbações endócrinas, distúrbios reprodutivos e imunológicos, carcinogenicidade e neurotoxicidade. Apesar das proibições e restrições, os POPs ainda são amplamente encontrados em matrizes ambientais nos mais diversos ambientes. Organismos bentônicos, como os bivalves, têm sido amplamente utilizados em programas de monitoramento de ambientes costeiros com propósito de avaliar a bioacumulação por POPs. A *Anomalocardia brasiliiana*, chumbinho, é um bivalve comercializado ao longo da costa brasileira para alimentação e com elevada importância socioeconômica, utilizado na alimentação familiar nas comunidades litorâneas. O objetivo deste estudo foi investigar a ocorrência e a variação nos níveis de compostos organoclorados em Chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*) da BTS variaram nos últimos 30 anos, e se o consumo ocasiona riscos à saúde humana. As amostras não apresentaram praguicidas clorados e os teores de PCBs foram baixos (0,7 a 5,22 ng g⁻¹ em peso seco), sendo Mataripe a região com maiores teores deste contaminante. No Brasil não há uma legislação que determine qual o intervalo aceitável para estimar a ingestão diária, todavia a European Food Safety Authority (EFSA) determina um valor de 75 ng g⁻¹ (peso úmido) para ingestão diária de PCBs. Todos os valores detectados na região de estudo estão abaixo desse limite e sugere-se que não representem riscos à saúde humana.

Abstract

Persistent Organic Pollutants (POPs), once released into the environment, remain resistant to degradation for long periods of time due to their physicochemical properties. In addition, bioaccumulate and biomagnify along the trophic chain. The human consumption of high rates of these compounds can cause developmental problems, endocrine disruptions, reproductive and immunological disorders, carcinogenicity and neurotoxicity. Despite prohibitions and restrictions, POPs are still widely found in environmental matrices in the most diverse environments. Benthic organisms, such as bivalves, have been widely used in monitoring programs of coastal environments with the purpose of evaluating the bioaccumulation by POPs. The *Anomalocardia brasiliiana*, chumbinho, is a bivalve commercialized along the Brazilian coast for food and with high socioeconomic importance, used in family feeding in the coastal communities. The objective of this study was to investigate the occurrence and variation in the levels of organochlorine compounds in Chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*) of the BTS varied in the last 30 years, and if the consumption poses risks to human health. The samples did not present chlorinated pesticides and the levels of PCBs were low (0.7 to 5.22 ng g⁻¹ in dry weight), with Mataripe being the region with the highest levels of this contaminant. In Brazil there is no legislation that determines the acceptable range to estimate daily intake, the European Food Safety Authority (EFSA) determines 75 ng g⁻¹ (wet weight). Therefore, the consumption of pellets in the region does not present risks to human health according to EFSA.

Índice

1. Introdução.....	7
1.1. Praguicidas clorados	9
1.1.1. <i>Diclorodifeniltricloroetano (DDTs)</i>	11
1.1.2. <i>Ciclodienos</i>	12
1.1.3. <i>Endosulfan</i>	13
1.1.4. <i>Hexaclorociclohexano (HCHs)</i>	14
1.1.5. <i>Drins</i>	14
1.1.6. <i>Mirex</i>	15
1.2 PCBs.....	16
1.3 O uso de bivalves em bioindicadores de contaminação.....	18
2. Hipótese	20
3. Objetivos.....	20
4. Área de estudo	21
5. Material e métodos	22
5.1 Amostragem.....	22
5.2 Cuidados analíticos	23
5.3 Extração.....	24
5.4 Estimativa do peso lipídico	24
5.5 Purificação do extrato.....	25
5.6 Identificação e quantificação dos compostos.....	25
5.7 Controle de qualidade	26
6. Resultados e discussão	27
6.1. Controle de qualidade.....	27
6.2. PCBs	28
6.3. Praguicidas clorados	34
6.4 Ingestão de PCBs pela população humana.....	34
7. Conclusão.....	36
8. Referências bibliográficas.....	36

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e usos dos praguicidas clorados.....	10
Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos PCBs.....	17
Tabela 3: Localização e período de coleta/compra dos organismos.....	23
Tabela 4: Limites de detecção dos compostos.....	27
Tabela 5: Peso lipídico e peso seco de PCBs (ng g ⁻¹) por locais de amostragem.....	28
Tabela 6: Concentrações de PCBs em peso úmido (ng g ⁻¹) em <i>Anomalocardia brasiliiana</i>	32
Tabela 7: Concentrações de PCBs(ng g ⁻¹ peso seco) em bivalves.....	33
Tabela 8: Estimativas diárias de ingestão	35

Lista de Figuras

Figura 1: Fórmulas estruturais do a) o'p' DDD; b) o'p' DDE; c) o'p' DDT; d) p'p' DDD; e) p'p'DDT.....	11
Figura 2: Fórmulas estruturais do a) Heptacloro b) HeptacloroEpoxide c) Oxiclorano d)TransNonocaloro.....	12
Figura 3: Fórmula estrutural do a) aldrin b) dieldrin c) endrin.....	15
Figura 4: Fórmula estrutural do mirex.....	16
Figura 5: Fórmulas estruturais do a) PCB 101 b) PCB 153.....	16
Figura 6: Mapa da BTS com locais de amostragens	21
Figura 7: Concentração total dos congêneres de PCBs	30

Lista de Abreviaturas e Siglas

BM - Branco do método

BTS -Baía de Todos os Santos

CHL - Clordanos

DCM - Diclorometano

DDT - Diclorodifeniltricloroetano

DDD - Diclorodifenildicloroetilano

DDE - Diclorodifeniletileno

Drins - Aldrin, dieldrin, isodrin e endrin

EFSA - European food safety authority

EID - Estimativa de ingestão diária

HCB - Hexaclorobenzeno

HCBD - Hexabromociclododecano

HCH - Hexaclorociclohexano

hexa-PBBs – Bifenilas hexabromadas

ICES - Conselho internacional para a exploração do mar

IDA - Ingestão diária aceitável

INMET - Instituto nacional de meteorologia

LDM - Limite de detecção do método

PCB - Bifenilas policloradas

PCDD - Dioxinas

PCDF -Furanos

PFOS - Ácido perfluoro-octanóico

PNUMA - Programa das nações unidas para o meio ambiente

POP - Poluentes orgânicos persistentes

POSF - Fluoreto de perfluoro-octanosulfonil

RLAM - Refinaria Landulpho alves

tetra-, penta-, hexa e hepta-BDEss - Difenis éteres polibromados

1. Introdução

A sociedade industrializada insere no ambiente uma grande quantidade de compostos químicos proveniente de suas atividades (Almeida et al., 2007). Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) constituem uma parte importante destes compostos, com ampla utilização na agricultura, saúde pública e processos industriais em todas as partes do mundo (Hong et al., 2008; Yogui et al., 2010; Miglioranza et al., 2013).

Os POPs possuem uma combinação de propriedades físico-químicas tais que, uma vez liberados para o ambiente, permanecem resistentes à degradação por longos períodos de tempo. Além disso, bioacumulam e biomagnificam ao longo da cadeia trófica, devido à sua lipofilicidade são transportados para regiões afastadas das suas fontes através do transporte atmosférico e apresentam toxicidade para a biota e seres humanos (PNUMA 2010). A bioacumulação caracteriza-se pelo acúmulo de substâncias em um organismo, resultado de um consumo (direto ou indireto) e de prolongado processo de metabolização (Clark 2001). Todavia, quando esse acúmulo ocorre entre os diferentes níveis tróficos, ao longo da cadeia alimentar, é denominado biomagnificação (Clark, 2001).

Em seres humanos, o consumo de elevadas taxas destes compostos podem causar problemas de desenvolvimentos, perturbações endócrinas, distúrbios reprodutivos e imunológicos, carcinogenicidade e neurotoxicidade (Diamanti-Kandarakis et al., 2009; Ha et al., 2009; Lee et al., 2006; Akoto et al., 2015; Kodavanti 2005; Brender et al., 2010). Há ainda a possibilidade de estes compostos estarem relacionados à propensão ao diabetes (Lee et al., 2006). Conscientes de que os POPs representam ameaças importantes e crescentes para a saúde humana e para o ambiente, o programa das nações unidas para o meio ambiente (PNUMA) solicitou, em maio de 1995, a realização de um processo de avaliação internacional de uma lista inicial de 12 compostos classificados como POPS devido suas características (PNUMA2010). Dessa forma, em 2001, foi criada a Convenção de Estocolmo que entrou em vigor em 2004 e da qual o Brasil é signatário. Os POPs podem ser inseridos em três diferentes anexos: Anexo A, que significa que sua produção e uso devem ser eliminados; Anexo B, compostos em que a produção e uso devem ser restringidos; e Anexo C, onde se encaixam os compostos com produção não intencional e que sua produção deve ser reduzida (Stockholm Convention, 2017).

Os doze primeiros POPs, reconhecidos como causadores de efeitos adversos nos seres humanos e no ecossistema, foram alocados em três categorias (Stockholm Convention, 2017):

- Praguicidas: clordanos (CHL), diclorodifeniltricloroetano (DDT), aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex, toxafeno;
- Produtos químicos industriais: bifenilas policloradas (PCBs), HCB;
- Produtos não intencionais: PCBs; dioxinas (PCDDs) e furanos (PCDF).

Posteriormente foram inseridos outros compostos a esses grupos:

- Praguicidas: alfa-hexaciclohexano (α -HCH), beta-hexaciclohexano (β -HCH), clordecano, lindano, pentaclorofenol e seus sais, endosulfan e seus isômeros e pentaclorobenzeno .
- Produtos químicas industriais: pentaclorobenzeno, bifenilas hexabromadas (hexa-PBBs), naftalenos policlorados, ácido perfluoro-octanóico (PFOS), seus sais, fluoreto de perfluoro-ocatnosulfonil (POSF) difenis éteres polibromados (tetra-, penta-, hexa e hepta-BDEss), hexabromociclododecano (HCBd) e hexaclorobutadieno.
- Produtos não intencionais: pentaclorobenzeno e naftalenos policlorados.

Apesar das proibições e restrições, os POPs ainda são amplamente encontrados em matrizes ambientais nos mais diversos ambientes (Campillo et al., 2017; Kang et al., 2012; Tominaga et al., 2016; Sánchez-Osorio et al., 2017; Mallory e Braune., 2012). Embora haja um grande número de trabalhos existentes sobre o POPs, há uma grande discrepância na distribuição destes, sendo a maioria dos estudos realizados no hemisfério norte. No Brasil, os poucos trabalhos que existem sobre ocorrência de POPs em matrizes ambientais concentram-se principalmente no sul e sudeste do país (ex. Lailson-Brito et al., 2010; Santos-Neto et al., 2014; Silva et al., 2016; Avancini et al., 2013; Lavandier et al., 2015; Rizzi et al., 2017), com poucos trabalhos realizados na região nordeste (Tavares et al., 1988; Tavares et al., 1999; Miranda e Yogui, 2016).

No Brasil a proibição/restrição do uso de organoclorados teve início em 1981, através da portaria Interministerial nº19, que proibiu a comercialização e uso das PCBs em todo o território nacional (Brasil, 1981). Em 1985, a portaria do Ministério da Agricultura nº329 de 02/07/1985 proibiu em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados (aldrin, HCH, DDT, dodecacloro, endrin, heptacloro, lindano e pentaclorofenol), salvo quando o uso for para florestamento e reflorestamento, uso emergencial na agricultura ou campanhas de saúde pública (Cascaes et al., 2014). Em 2005, quatro anos após o Brasil assinar o tratado da Convenção de Estocolmo, foi aprovado o Projeto de Lei

4.762/2005 com o objetivo de vedar agrotóxicos organoclorados na agricultura, no tratamento de madeiras ou em qualquer outra finalidade. O endosulfan, entretanto, foi proibido em etapas. Em 2011 foi proibida a exportação e, somente em 2013 pela Resolução-RDC nº 28, de 9 de agosto de 2010, foi proibida comercialização e uso do composto (Brasil 2010).No que se refere ao DDT,a proibição para fabricação, importação/exportação, manutenção de estoques e comercialização no Brasil, ocorreu somente em 2009 com a lei nº 11.936 (Brasil 2009).

Os dados sobre contaminação por organoclorados em bivalves são bem escassos na Baía de Todos os Santos. Segundo Tavares et al. (1988), os teores desses compostos na região apresentavam níveis baixos, todavia seus estudos só englobam DDT e PCBs em alguns organismos (*Anomalocardia brasiliiana*, *Lucina pectinata*, *Protothaca pectorina*, *Macoma constricta*, *Mytella falcata*, *Crassostrea rhizophorae*, *Pitar fulminata*, *Mactra fragilis*, *Semele proficua* e *Trachycardium murieatum*).Logo, este estudo não engloba todo o espectro de compostos organoclorados.

1.1. Praguicidas clorados

Informações quanto às propriedades físico-químicas e usos dos praguicidas clorados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e usos dos praguicidas clorados

Grupo	Nome	Fórmula	Log kow	Solubilidade em água (mgL ⁻¹ ; 20 – 25°C)	Pressão de vapor (mmHg; 20 – 25°C)	Constante de Henry (atm m ³ mol ⁻¹)	Uso principal	Referências
	DDT o,p'	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	6,79	0,085	1,1 x10 ⁻⁷	5,9 x10 ⁻⁷	Inseticida / Controle de moléstias	
	DDT p,p'	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	6,91	0,025	1,6 x10 ⁻⁷	8,3 x10 ⁻⁶	Inseticida / Controle de moléstias	Howard e Meylan (1997)
Diclorodifenilmetano	DDD o,p'	C ₁₂ H ₉ Cl ₃	5,87	0,4	1,04 x10 ⁻⁶	0,17 x10 ⁻⁶	Tratamento de águas	Quaresima et al. (1994)
	DDD p,p'	C ₁₂ H ₉ Cl ₃	6,00	0,00	1,05 x10 ⁻⁶	1 x10 ⁻⁶	Inseticida	
	DDF o,p'	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	6	0,11	0,0 x10 ⁻⁶	1,0 x10 ⁻⁵	San. fins comercial *	
	DDF p,p'	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	6,54	0,40	0,0 x10 ⁻⁶	0,4 x10 ⁻⁵	San. fins comercial*	
Hexaclorobenzeno	HCB	C ₆ Cl ₆	3,03 – 6,42	0,04	1,089 x10 ⁻⁵	7,1 x10 ⁻³	Fungicida industrial / Uso	Ritter et al. (1995)
	γ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	3,0	0,0	1,5 x10 ⁻⁵	1,04 x10 ⁻⁵	Inseticida	
Hexaclorociclohexano	β-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	3,78	0,2	3,6 x10 ⁻⁷	4,5 x10 ⁻⁷	Inseticida	Xial et al. (2005) HSDB (2009)
	γ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	3,70	7,0	1,0 x10 ⁻⁵	5,0 x10 ⁻⁶	Inseticida	
	Aldrin	C ₁₂ H ₆ Cl ₆	5,17 – 7,4	0,017 – 0,10	0,04 x10 ⁻⁵	1,00 x10 ⁻⁴	Inseticida	
	Dieldrin	C ₁₂ H ₄ Cl ₆ O ₂	6,00 – 6,0	0,11	1,70 x10 ⁻⁷	5,0 x10 ⁻⁵	Inseticida	
Ciclodianos	Endrin	C ₁₂ H ₄ Cl ₆ O ₂	6,04 – 5,04	0,00 – 0,00	7 x10 ⁻⁷	5 x10 ⁻⁷	Inseticida	D'Amico et al. (1995)
	Chlordane	C ₁₀ H ₆ Cl ₄	6	0,050	10 ⁻⁶	1,0 x10 ⁻⁵	Inseticida	HSDB (2010)

	<i>Endosulfan</i>	$C_{11}Cl_2O_2$	3,33	0,33	0,53	$1,73 \times 10^{-7}$	$0,5 \times 10^{-5}$	<i>Inseticida</i>	EPA (1997)
	<i>Heptacloro</i>	$C_{11}Cl_7$	4,4	5,5	0,13	3×10^{-4}	3×10^{-3}	<i>Inseticida</i>	Mack (1993)
	<i>Heptacloro</i> <i>oxíde</i>	$C_{10}H_5Cl_7O$	5,4		0,275	$1,95 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	<i>Inseticida</i>	
Ciclopentadienos	<i>Mirex</i>	$C_{10}Cl_{12}$	5,28		0,2	3×10^{-7}	$5,16 \times 10^{-4}$	<i>Inseticida / Retardante de chamas</i>	ATSDR (1995) IARC (1979) Yin e Hassett (1986)

*Produto da degradação do DDT

1.1.1. Diclorodifeniltricloroetano (DDTs)

DDT (Figura 1) é uma substância sólida, branca, inodora e insípida, composta de uma mistura de isômeros (p,p'-DDT (77,1%), o,p'-DDT (14,9%), p,p'-DDD (0,3%), o,p'-DDD (0,1%) com impurezas (3,5%) cuja fórmula é $C_{14}H_9Cl_{15}$ (D'Amato et al., 2002). Este composto (DDT) quando metabolizado origina principalmente diclorodifenildicloroetilano(DDD) e diclorodifeniletileno (DDE), sendo o DDE produto principal da degradação no ambiente (Almeida et al., 2007). As principais marcas comerciais de DDT eram: Anofex®, Gezarex®, Dinocide®, Gesarol®, Guesapon®, Gyron®, Ixodex®, Neocid®, Neocidol® e Zerdane (Sánchez-Sarmiento, 2013).

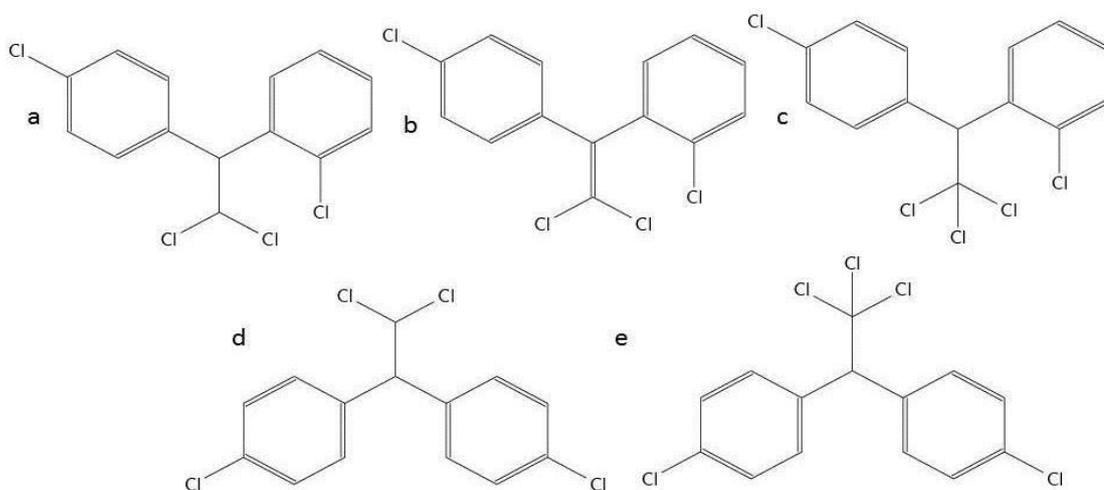


Figura 1: Fórmulas estruturais do a) o,p' DDD; b) o,p' DDE; c) o,p' DDT; d) p,p' DDD; e) p,p' DDT

O DDT foi amplamente utilizado no século XX para o controle de pragas em lavouras e no combate a doenças tropicais em programas de saúde pública (D'Amato et al., 2007). O uso intenso de DDT foi devido, principalmente, a ação residual prolongada, baixa toxicidade aguda e baixo custo. A partir de 1970, devido a sua persistência no meio e biomagnificação na cadeia trófica, iniciou-se o processo de proibição do uso, sendo a Suécia o primeiro país a aderir (D'Amato et al., 2002; Dias 2015). Em alguns países em desenvolvimento, como a Índia, por exemplo, o uso de DDT ainda é permitido para controle de vetores de doenças. Nesses locais, são detectadas as maiores concentrações de DDT em humanos (Zhang et al., 2011).

1.1.2. Ciclodienos

O agrupamento de inúmeros hidrocarbonetos cíclicos clorados origina a classe dos ciclodienos (Figura 2). São exemplos dessa classe aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, heptacloro epóxido, clordano, oxiclordano, trans-nonacloro, etc. No que se refere toxicidade aguda, principalmente, estes compostos são os mais tóxicos (Kennish, 1997).

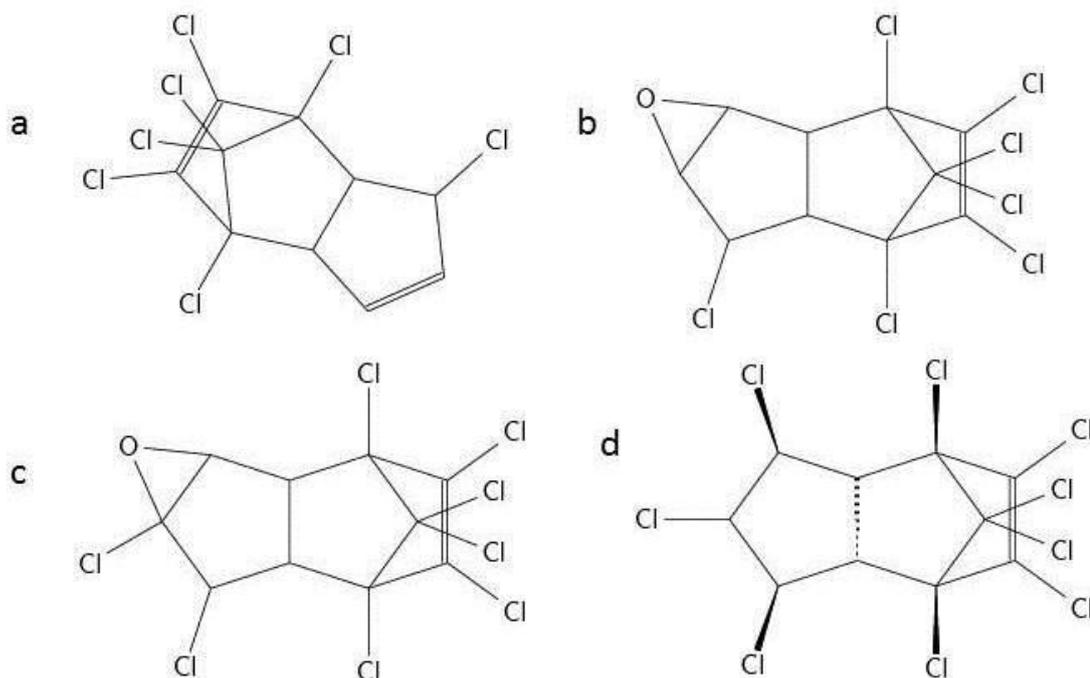


Figura 2: Fórmulas estruturais do a) Heptacloro b) Heptacloro Epoxide c) Oxiclórano d) TransNonocaloro

O grupo dos clordanos inclui o metoxicloro, o heptacloro, heptacloro epóxido, clordano (isômeros α e β), trans-nonacloro (isômeros α e β), oxiclordano e diversos outros compostos.

O heptacloro foi utilizado principalmente na agricultura com a finalidade de eliminar cupins, formigas e insetos e tratar sementes (Pandolfo, 2012). O composto foi descoberto em 1946, com base no clordano, contudo sua produção em escala comercial iniciou-se somente em 1952 (Sánchez-Sarmiento, 2013). Comercialmente era conhecido pelos nomes: heptagran, heptagranox, heptamak, basaklor, drinox, soleptax, goldCrest h-60, termide e velsicol. O heptacloro, quando no ambiente (solos, plantas, animais, etc.), é metabolizado em heptacloro epóxido. Este é um composto mais estável, todavia com potencial carcinogênico (Sánchez-Sarmiento, 2013). Contudo, ambos os compostos foram proibidos devido a elevada toxicidade, efeitos

sistema nervoso, persistência ambiental e bioacumulação na cadeia trófica (Reed e Koshlukova, 2014). O heptacloro epóxido (isômeros cis e trans) são produtos da quebra da molécula de heptacloro por meio de reações produzidas por organismos (bactérias e animais), sendo cerca de 20% do heptacloro convertido em heptacloro epóxido em curto período de tempo no ambiente (ATSDR, 2007).

O metoxicloro possui função inseticida, sendo eficiente em uma variedade de insetos, inclusive em culturas. Iniciou-se o uso a partir de 1972, como uma alternativa a proibição do DDT (Ye et al., 2014). Conhecido como DMDT, Marlato® ou Metox®, em animais tal composto pode provocar alterações do ciclo sexual feminino e redução da fertilidade, por atuar como hormônio sexual (ATSDR2002 b). Em humanos, os estudos de seus efeitos são escassos. No que se refere ao Clordano, começou a ser utilizado em 1945 com função inseticida. Esse composto possui elevada toxicidade, principalmente em mamíferos, e há evidências de carcinogenicidade e doenças endócrinas em humanos (UNEP 2002). O clordano técnico é composto de uma mistura com cerca de 120 compostos, incluindo trans-nonacloro e oxiclordano (Cipro, 2007). Este deriva do trans- e do cis- clordano, sendo que todos são intermediários dos processos bioquímicos de detoxificação (Shigenaka 1990). No que se refere ao trans-nonacloro, estudos indicam que eles podem estar relacionados ao diabetes (Lee et al., 2006).

1.1.3. Endosulfan

O endosulfan (isômeros α e β) foi produzido inicialmente em 1950 pelas empresas Hoechst AG e FMC Corporation. Em diversos países ele foi utilizado em culturas (frutas, verduras, tabaco e algodão) e em programas de saúde pública, para controle de vetores como a mosca tsé-tsé (Li e Macdonald., 2005). O composto é constituído de uma mistura de 70% de α -endosulfan e 30% de β -endossulfan com alta toxicidade para organismos marinhos, como peixes, o que ocasiona alterações na cadeia alimentar (Kennedy et al., 2001; Kumar et al., 2016). Em humanos, este composto causa efeitos no sistema neurológico, reprodutor, endócrino e imunológico (Chan et al., 2006; Rastogi et al., 2014; Silva et al., 2015; Aggarwal et al., 2008).

1.1.4. Hexaclorociclohexano (HCHs)

Sintetizado em 1825 por Michael Faraday, os HCHs foram os primeiros praguicidas organoclorados sintéticos produzidos. Entretanto, seu uso como praguicida ocorreu somente em 1940 e a produção em escala comercial em 1948 (Sánchez-Sarmiento 2013). O grupo dos HCHs engloba oito isômeros estéricos. Destes, somente cinco são estáveis: α , β , γ , δ e ϵ -HCH. Dentre estes, os principais são α -HCH, β -HCH e γ -HCH, devido o uso comercial (Loiola 2007). Os isômeros diferem entre si devido às posições (axial e equatorial) dos átomos de cloro (Walker 1999). Esses compostos foram utilizados contra insetos nas lavouras, na proteção de sementes e madeiras, no tratamento de aves de capoeira e gado, e no controle de vetores domésticos (Li 1999). Os HCHs são apolares, com baixa solubilidade em água e elevada estabilidade no meio. Essa combinação de características propicia um obstáculo para a degradação destes compostos no ambiente (Loiola 2007). Contudo, o potencial de bioacumulação dos HCHs são inferiores aos demais pesticidas organoclorados, devido sua baixa afinidade lipídica. Os HCHs atuam como interferentes endócrinos (Sánchez-Sarmiento, 2013; Almeida et al., 2007).

Os HCHs foram comercializados de duas formas: o Lindano (γ -HCH) e a mistura técnica (9% de β 14% de γ e 70% de α). O lindano foi amplamente utilizado na saúde para controle de vetores, como fungicidas de sementes e como praguicida fumegante de lavouras. O potencial fumegante é devido à alta estabilidade e volatilidade em altas temperaturas (Pandolfo 2012). No que se refere à biota, teores desses compostos já foram encontrados em aves, peixes, mamíferos e organismos bentônicos, a exemplo de bivalves (Loiola 2007; Milun et al., 2016).

1.1.5. Drins

Aldrin, dieldrin e endrin (Figura 3) foram praguicidas clorados utilizados entre 1950 e 1990. Eles são produtos da reação de síntese descoberta por Otto Diels e Kurt Alder (Jong, 1991).

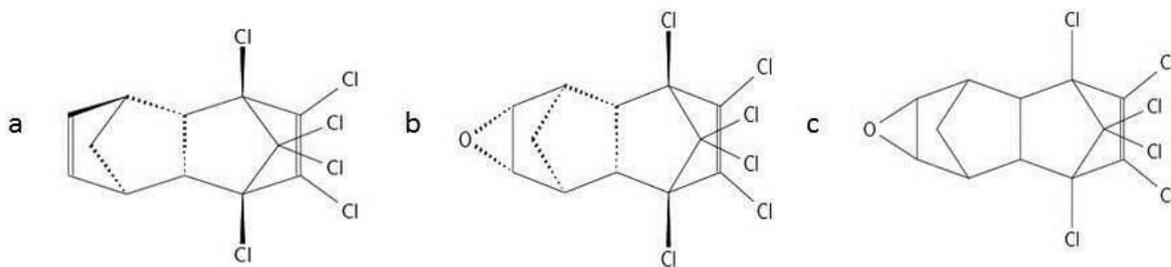


Figura 3: Fórmula estrutural do a) aldrin b) dieldrin c) endrin

O aldrin é um inseticida que mata os insetos através do contato ou ingestão, devido ao potencial fumegante. Este composto quando no solo pode volatilizar e alcançar a atmosfera (UNEP 2002 b). O aldrin é convertido em dieldrin, sendo este mais tóxico e mais resistente à biotransformação e degradação abiótica (Gonçalves, 2011; Yogui 2003; ATSDR 2002 a). O aldrin e o dieldrin foram abundantemente utilizados em lavouras de milho e algodão. Mas, devido seu potencial carcinogênico, persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação, seu uso foi proibido mundialmente entre 1987 e 1990 (Cipro 2007; Jong 1991; Cetesb 2015 a). Em temperatura ambiente são sólidos, com solubilidade reduzida em água e a coloração pode ser branca ou parda, a depender do grau de pureza (Cetesb 2015 a).

O endrin, estereoisômero do dieldrin, foi utilizado contra insetos, roedores e pássaros em culturas de algodão, trigo e maçã. Estudos detectaram esse composto na água, atmosfera e em solo, onde podem permanecer por mais de 10 anos (Cetesb 2015 b). No Brasil, não houve produção de endrin, todos os produtos com este composto foram importados (UNEP 2002 b). A decomposição do endrin é por meio de fotodecomposição e degradação bacteriana, esta necessita de espécies microbianas e condições específicas. A contaminação humana ocasiona sintomas de intoxicação, como excitabilidade e convulsões, e em alguns casos pode ocorrer o óbito (Cetesb 2015 b). Em 1991, teve a fabricação nos Estados Unidos encerrada após a produção ser extinta pela Velsicol Chemical Company (UNEP 2002 b).

1.1.6. Mirex

O mirex é um praguicida (Figura 4) que foi utilizado primordialmente no controle de insetos (formigas-de-fogo, cupins, outros) e como retardantes de chamas, todavia nunca foi produzido no Brasil (CETESB 2015c). A comercialização do Mirex grau técnico (95,18% de mirex e 2,58 mg/kg de clordano) teve seu início por volta de 1967 nos Estados Unidos (NTP 2016). Segundo Pinto et al (2007), este é um dos mais

estáveis e persistentes pesticidas, com pouca solubilidade em água e reduzida degradação. Em animais, a exposição pode ocasionar efeitos tóxicos (fígado, rins, olhos e tireóide), redução da fertilidade, danos aos testículos e efeitos no desenvolvimento (CETESB 2015 c). Estudos indicam que, em humanos, pode causar déficit na função intelectual (Puertas et al., 2010).

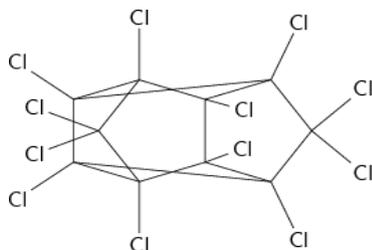


Figura 4: Fórmula estrutural do mirex

1.2 PCBs

As bifenilas policloradas (PCBs) são compostos à base de carbono (Figura 5), produtos da reação do grupo bifenila com cloro anidro, auxiliado por catalisador (Penteado e Vaz, 2010) que começaram a ser produzidos em escala industrial em 1930 (Li et al., 2017).

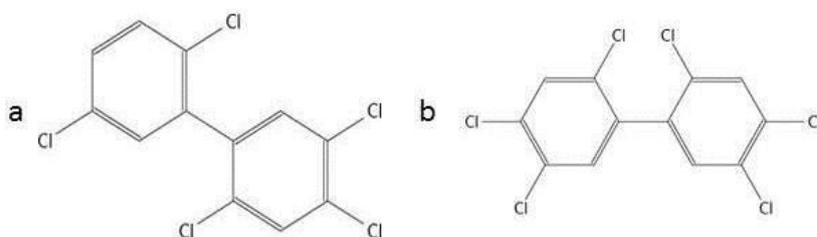


Figura 5: Fórmulas estruturais do a) PCB 101 b) PCB 153

Embora existam 209 congêneres de PCBs apenas 130 são encontrados nas misturas técnicas comercializados e 7 (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) são comumente encontrados no ambiente (WHO, 1992; Masci et al., 2015). Informações quanto as propriedades físico-químicas dos PCBs encontram-se na tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos PCBs

PCB (Congêneres)	Fórmula	Log Kow	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹ ; 20 – 25°C)	Pressão devapor (Pa; 25°C)	Uso principal	Referências
Monoclorado	C ₁₂ H ₉ Cl ₁	4,5 – 4,7	1,3 – 7,0	2200 – 920		
Diclorado	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	5,0 - 5,6	0,054 – 0,79	370 – 75		
Triclorado	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	5,6 – 6,1	0,015 – 0,64	110 – 13		
Tetraclorado	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	5,9 – 6,7	0,019 – 0,17	18 – 4,4		
Pentaclorado	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	6,4 – 7,5	0,0045 – 0,012	5,3 – 0,88	Uso em equipamentos elétricos e para fins industriais.	Pereira (2004) Penteado e Vaz (2001) ATSDR (2000)
Hexaclorado	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	7,1 – 8,3	0,00044 – 0,00091	1,9 – 0,2		
Heptaclorado	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	7,9	0, 00047	0,53 – 0,05		
Octaclorado	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	8,4 – 8,6	0,00018 – 0,00027	0,08 – 0,009		
Nonaclorado	C ₁₂ H ₁ Cl ₉	9,1	0,00011	0,032 – 0,011		
Decaclorado	C ₁₂ Cl ₁₀	9,6	0,000016	0,0056		

Devido a sua alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica, os PCBs foram usados em diversos setores: capacitores elétricos, transformadores elétricos, bombas de vácuo, turbinas de transmissão de gás, fluídos hidráulicos resinas plastificantes, adesivos plastificante para borracha, sistemas de transferência de calor, aditivo antichama, óleos de corte, lubrificantes, pesticidas e papel carbono (Penteado e Vaz, 2001; Net et al., 2015).

A ampla utilização tornou os PCBs onipresentes ambientalmente. Estudos indicam que podem ser encontrados em sedimentos (Alegria et al., 2016), atmosfera (Tominaga et al., 2016), solo (Tombesi et al., 2017), aves (Custer et al., 2014), mamíferos marinhos (Dorneles et al., 2013), peixes e humanos (Shang et al., 2016). São encontrados inclusive em regiões remotas como Antártica e Ártico (Montone et al., 2001; Jiao et al., 2009). Além disso, tem efeitos adversos à saúde humana e biota tais como impacto nos sistemas imunológico e reprodutivo, no desenvolvimento do cérebro, na capacidade de aprendizagem e incidência de certos tumores (Borghesi et al., 2008; Hoogenboom et al., 2015). A exposição humana aos PCBs pode acontecer por meio de ingestão de água ou alimentos contaminados, da respiração em ambientes poluídos ou contato pela pele (Serdar et al., 2014).

1.3 O uso de bivalves como bioindicadores de contaminação

Ambientes aquáticos são ecossistemas altamente vulneráveis e merecem atenção especial por serem destinos finais de grande quantidade e variedade de poluentes. Mesmo em baixas concentrações a presença desses compostos pode ocasionar uma variedade de efeitos adversos sobre a biota aquática: perturbação e alteração dos parâmetros bioquímicos, fisiológicos e morfológicos dos organismos (Noreña-Barroso et al., 2004; Mori et al., 2008; Galindo et al., 1996; Khwaja et al., 2013).

Organismos bentônicos, como os bivalves, têm sido amplamente utilizados em programas de monitoramento de ambientes costeiros com propósito de avaliar a bioacumulação de POPs (Kim et al., 2002; Ramu et al., 2007; Ogata et al., 2009). O *Mussel Watch*, é um dos mais antigos programas de monitoramento costeiro contínuo. Ele teve início em 1986, com objetivo de monitorar a situação e tendências da contaminação química das águas dos Estados Unidos (Kimbrough et al., 2008) e depois se espalhou por diversas partes do mundo, incluindo Brasil. Ao longo da costa brasileira nas áreas mais industrializadas/urbanizadas, observou-se que DDT e PCB

são os contaminantes mais abundantes, sendo Recife a cidade com maior concentração de ambos (Sericano et al., 1995; IMW Committee 1994). Os bivalves, como ostras e mexilhões, são bons biomonitores de contaminação devido à sua ampla abundância e distribuição geográfica, facilidade de coleta, ausência de mobilidade e capacidade de filtrar grandes volumes de água (Ramu et al., 2007; Tavares et al., 1988). Em comparação a peixes e crustáceos, os bivalves não possuem desenvolvido sistema de atividade enzimática capazes de metabolizar poluentes orgânicos (León et al., 2013). Portanto, as concentrações no tecido dos bivalves refletem mais precisamente a magnitude da contaminação ambiental (Otchere, 2005).

Há uma ampla gama de estudos envolvendo bivalves como bioindicadores na Baía de Todos os Santos (BTS). No entanto a maioria deles com foco em metais traços (Jesus et al., 2008; Jesus, 2011; Barbosa, 2013; Rocha et al., 2012; Pereira et al., 2002; Amado-Filho et al., 2008; Carvalho, 2006) e apenas alguns relacionados a contaminantes orgânicos. Tavares et al. (1988) e Tavares et al. (1999) desenvolveram um estudo com base no conceito do *Mussel Watch* e analisaram hidrocarbonetos de petróleo, pesticidas organoclorados e PCBs em bivalves da BTS. Os resultados desse estudo indicaram baixo nível de contaminação por compostos organoclorados, sendo que os maiores teores de são de DDT e PCBs.

A *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791), chumbinho, é um molusco bivalve distribuído ao longo da costa brasileira presente, majoritariamente, em enseadas, baías e estuários (Boehs e Magalhães, 2004). Eles estão presente em ambientes com salinidade variando entre 10 e 49‰, sendo o ideal em torno de 22‰ (Rodrigues et al., 2010). Esses organismos localizam-se desde a zona entremarés até o infralitoral, enterrados em regiões protegidas, com mínima ação de ondas e de correntes (Boehs et al., 2008). Sua concha tem formato trigonal, inflada e sólida, sendo a coloração externa em tons de creme com desenhos diversos (Rodrigues et al., 2010). São comercializados ao longo da costa brasileira para alimentação, principalmente em comunidades litorâneas, logo detém uma elevada importância socioeconômica. Possuem grande valor nutricional e são utilizados na alimentação familiar nas comunidades litorâneas (Boehs et al., 2008; Boehs et al., 2010).

2. Hipótese

As hipóteses do trabalho foram:

- As concentrações de organoclorados em chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*) diminuíram na região da Baía de Todos os Santos em comparação a anos anteriores.
- Os teores de organoclorados em chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*) estão abaixo do limite máximo permitido pela organização mundial de saúde (OMS), logo seu consumo não ocasiona danos à saúde humana.

3. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi investigar a ocorrência e a variação nos níveis de compostos organoclorados em Chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*) da BTS

Os objetivos específicos:

- Avaliar se o consumo do Chumbinho é nocivo à saúde humana
- Avaliar, através de comparação com dados pretéritos, se as concentrações destes compostos decresceram nos últimos 30 anos

4. Área de Estudo

A Baía de Todos os Santos (Figura 6), localizada no estado da Bahia, é a segunda maior baía do Brasil, atrás apenas da baía de São Marcos, no Maranhão. Centrada entre a longitude 38°38' W e latitude 12° 50' S, possui uma área de 1.233 km², sendo 90% de sua drenagem oriunda dos tributários: rio Paraguaçu, Jaguaripe e Subaé (Cirano e Lessa, 2007).

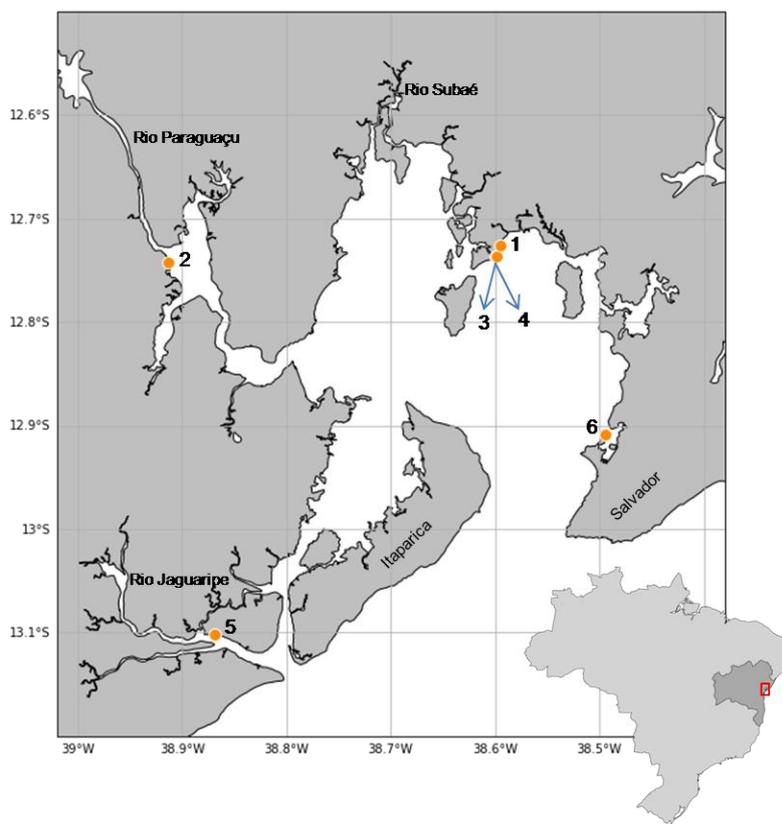


Figura 6: Mapa da BTS com locais de amostragens

Segundo INMET (1992), com média anual de 25,2 °C de temperatura, 2.100 mm de precipitação e 1.002 mm de evaporação, o clima da baía é o tropical-úmido. As vegetações costeiras predominante são mata Atlântica, principalmente mangues e restingas, devido clima e alta fertilidade do solo. Inclusive, a economia local desenvolveu-se inicialmente devido à produção açucareira, o que ocasionou um impulso para a cidade de Salvador e adjacências (Caroso et al., 2011). Desde 1950, há atividade petrolífera na região, que possui instalações de refinaria, portos e campo de produção em mar, sendo uma das precursoras na exploração do petróleo nacional (Celino e Queiroz, 2006). Além das atividades petrolíferas, outras atividades industriais (químicas, metalúrgicas, de produtos alimentícios, de extração e beneficiamento de

recursos minerais, fertilizantes) ocorrem na área (Rocha et al., 2012). Existem quatro complexos industriais no território da baía: o Centro Industrial de Aratu, o Complexo Petrolífero, o Polo Petroquímico de Camaçari e o Centro Industrial de Subaé.

O entorno da BTS apresenta alta densidade demográfica, por abranger a capital do Estado da Bahia (Salvador) e ainda mais dezesseis municípios, sendo o contingente populacional superior a três milhões de habitantes (IBGE, 2016). Esse fator, aliado aos complexos industriais presentes no entorno da BTS constituem inúmeras fontes potenciais de contaminação para a região (Carvalho-Souza e Tinôco, 2011). Trabalhos sobre contaminação na BTS destacam impactos relacionados à contaminação por petróleo (Celino e Queiroz, 2006), metais traços (Assumpção et al., 2011), efluentes de atividade de carcinicultura (Santos, 2013), efluentes domésticos, industriais e hospitalares (Veiga, 2003) e compostos organoclorados (Tavares et al., 1988).

5. Material e Métodos

5.1 Amostragem

As amostras de chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*) foram coletadas por pesquisadores do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) coordenado pela Dra. Vanessa Hatje. A amostragem ocorreu no entorno e área adjacente da Baía de Todos os Santos: Madre de Deus, Rio Jaguaripe, Rio Paraguaçu e Salvador (Praia da Ribeira) (Figura 6). Um total de nove amostras foram obtidas (Tabela 3).

Antes da coleta o material que esteve em contato com as amostras foi lavado e sonificado por 20 minutos com solução de Extran 10 % (Merck, Alemanha), em seguida enxaguado com água ultrapura e colocado para secar. Posteriormente a secagem, utilizou-se diclorometano para descontaminação. As folhas e embalagens de alumínio, durante um período de 4 horas foram calcinadas a 450° C, e após o processo de resfriamento submetidas à descontaminação com diclorometano.

As amostras foram coletadas manualmente e refrigeradas até chegar ao laboratório. Posteriormente, foram lavadas com água ultrapura e o tecido mole foi removido com pinça metálica. O tecido também foi lavado com água ultrapura e em seguida foi congelado. As amostras foram secas utilizando o liofilizador Alpha 1-4 LD plus (Christ, Alemanha), trituradas em moinho de bolas (8000 D, SP ex sample prep.,

USA) e posteriormente armazenadas em frascos de vidro protegidas da luz dentro de um dessecador.

Tabela 3: Localização e período de coleta/compra dos organismos usados no presente estudo

Localização	Ponto	Latitude	Longitude	Mês/Ano
Mataripe / Madre de Deus	1	-12,7368°	-38,5996°	02/2010
Rio Paraguaçu	2	-12,7425°	-38,914°	08/2014
Madre de Deus1	3	-12,7369°	-38,5988°	08/2014
Madre de Deus2	4	-12,7265°	-38,5955°	08/2014
Rio Jaguaripe	5	-13,102°	-38,8694°	09/2014
Comprado no Mercado do Peixe *	-	Água de Meninos - Salvador		03/2015
Ribeira 1	6	-12,9092°	-38,4945°	08/2014
Ribeira 2	6	-12,9092°	-38,4945°	04/2011

*Amostra foi comprada no mercado do peixe em Água de meninos em Salvador

5.2 Cuidados Analíticos

A vidraria utilizada para o processamento das amostras foi lavada extensivamente em água corrente e colocada em molho com sabão Extran 10% por um período de, no mínimo, 4 horas. Após esse procedimento, o material foi lavado três vezes em água corrente seguido de água destilada. Posteriormente, o material não volumétrico foi seco em estufa a 100°C e o material volumétrico foi seco em temperatura ambiente na capela. A vidraria não volumétrica foi calcinada em mufla a 450°C por 5 horas e o material volumétrico foi enxaguado três vezes com acetona e/ou diclorometano (DCM) e três vezes com hexano.

Os solventes hexano e DCM (SupraSolv) utilizados possuíam grau de pureza específico para cromatografia gasosa - Detector por Ionização de Chama, entretanto a acetona (Macron fine chemicals) possuía grau de pureza específico para

cromatografia líquida. O sulfato de sódio usado no branco foi calcinado em mufla a 450°C por 5 horas.

No que se refere ao micro-ondas, os tubos inicialmente foram lavados com água e colocados em solução etanol 10%. Após um período de 24 horas, foram lavados em água corrente e três vezes com água ultra pura. Os tubos foram secos em estufa e então limpos com acetona e hexano, seguindo padrão para vidraria volumétrica. Em seguida, o micro-ondas foi programado para realizar o processo de clean-up. No tubo do aparelho foram adicionados 20 ml de uma mistura DCM e hexano (1:1), e iniciou-se o processo a fim de eliminar qualquer impureza.

5.3 Extração

Os procedimentos de processamento das amostras seguiram os descritos por MacLeod et al. (1986) e Dias 2015. Brevemente, foram pesadas aproximadamente 1 g de amostra liofilizada as quais foram adicionados PCB 103 e PCB 198 (100 µL de uma solução com concentração de 1 ng µL⁻¹) e 20 ml de mistura de diclorometano: hexano (1:1).

As amostras foram então extraídas em um aparelho de micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar) com sistema de aquecimento em recipiente vedado. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 20 minutos até atingir 115°C e assim permaneceu por 5 minutos. Após atingir temperatura ambiente os tubos foram abertos e o extrato transferido para balões de fundo chato.

Os extratos foram então concentrados em rotaevaporador (BUCHI; R-210) até aproximadamente 1 mL e transferidos para tubos cônicos graduados onde aferiu-se o volume a 2 mL com hexano.

5.4 Estimativa do Peso Lipídico

A estimativa do peso lipídico foi realizada por método gravimétrico. Foram retirados 200 µL do extrato concentrado e transferidos para vials pré-pesados. Em seguida, os vials foram cobertos com papel alumínio sem vedá-los e deixados na capela até completa evaporação do solvente. Após esse processo, os vials foram novamente pesados e a partir dos valores obtidos calculou-se a percentagem de lipídios nas amostras.

$$\text{Massa de lipídios} = \frac{\text{Volume total do extrato} \cdot \text{Peso da amostra}}{\text{Aíquota analisada}}$$

5.5 Purificação do extrato

Ao restante do extrato (1,8 mL) foram adicionados 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (95-98%) e 2 mL de hexano. Após agitação manual aguardou-se 24 horas para completa separação das fases. O sobrenadante (fase hexânica) foi retirado e transferido para um novo tubo. O procedimento de ataque ácido foi repetido mais uma vez para assegurar completa remoção dos interferentes. Posteriormente o extrato foi lavado com água ultrapura três vezes para assegurar completa remoção de ácido que tenha ficado junto à fase orgânica.

O extrato resultante então foi concentrado até aproximadamente 0,5 mL, e transferido para ampolas aferidas a 1 mL onde adicionou-se 100 μL de TCMX e hexano até 1 mL. As ampolas então foram vedadas com maçarico, para aguardar o momento da análise.

5.6 Identificação e Quantificação dos Compostos

Para a análise de PCBs os extratos foram injetados em cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS - 5973N Agilent Technologies) com impacto de elétrons. O equipamento operou no modo de monitoramento seletivo de íons. A separação dos compostos foi feita em uma coluna HP 5MS (5% fenil metilsiloxana) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o He com fluxo constante (1,1 mL min^{-1}). O volume injetado foi 1 μL no modo sem divisão de fluxo. As temperaturas do injetador, da interface e da fonte de íons foram, respectivamente, 280 °C, 280 °C e 300 °C. A rampa de temperatura utilizada para a separação dos PCBs começou em 75 °C, permanecendo assim por 3 minutos; subiu para 150 °C, em uma taxa de 15 °C min^{-1} ; subiu para 260 °C a uma taxa de 2 °C min^{-1} ; subiu para 300 °C a uma taxa de 20 °C min^{-1} e permaneceu assim por 10 minutos. Dos 209 congêneres de PCBs analisamos os seguintes: 8, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 56/60, 66, 70, 74, 87, 95, 97, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 132, 138, 141, 149, 151, 153, 156, 157, 158, 167, 170, 174, 177, 180, 183, 187, 189, 194, 195, 199, 203, 206, 209 (segundo numeração de Ballschmiter e Zell, 1980).

Para a análise dos praguicidas clorados, os extratos (2 μL) foram injetados em um cromatógrafo de fase gasosa com um detector de captura de elétrons (GC-ECD - 6890 Agilent Technologies) sem divisão de fluxo. O gás de arraste usado foi o hidrogênio com pressão constante de 13 psi. O nitrogênio foi utilizado como gás auxiliar com fluxo de 60 mL min^{-1} . A coluna foi uma HP 5MS (5% fenil metilsiloxana) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme. As temperaturas do injetador e do detector foram, respectivamente 300 °C e 320 °C. A

rampa de temperatura utilizada para a separação dos praguicidas clorados começou em 60 °C; subiu para 150 °C, em uma taxa de 50 °C min⁻¹ permanecendo assim por 5 minutos; subiu para 200 °C a uma taxa de 1 °C min⁻¹; subiu para 300 °C a uma taxa de 18 °C min⁻¹ e permaneceu assim por 4,5 minutos. Com relação aos praguicidas foram: DDTs (o,p' -DDT, p,p'-DDT, o,p' -DDD, p,p' -DDD, o,p' -DDE e p,p' -DDE), clordanos - CHLs (alfa- e gama- clordano, oxiclordano, heptacloro e heptacloro epoxido), hexaclorociclohexanos - HCHs (alfa-, beta-, gama-HCH), Drins (aldrin, dieldrin, isodrin e endrin), hexaclorobenzeno e mirex.

5.7 Controle de Qualidade

A fim de evitar erros e garantir a confiabilidade das análises, a exatidão, precisão e contaminação indesejada dos resultados analíticos foram monitoradas para evitar erros. Os parâmetros usados para isso foram: (1) Brancos, (2) Duplicatas e (3) Material de referência. No branco, no lugar das amostras, foi utilizado 1 g de sulfato de sódio (Na₂SO₄). Nas duplicatas duas alíquotas da mesma amostra foram processadas simultaneamente. O material de referência utilizado foi o IAEA 432 (tecido de mexilhão). Além disso, os PCB 103 e PCB 198 foram usados como padrão surrogados e foram adicionados em todas as amostras, brancos e material de referência antes da extração.

Os limites aceitáveis para recuperação do material de referência, contaminação do branco, variação entre das duplicatas e recuperação do padrão surrogado seguiram as recomendações de Wade e Cantillo (1994). :

- branco do método (BM): monitora se houve contaminação durante o processamento das amostras. Um branco aceitável não deve contar nenhum composto com concentração maior que três vezes o limite de detecção;

- duplicata da amostra: usada para avaliar a precisão da análise. A diferença entre a amostra original e a duplicata não pode ultrapassar 25%;

- material de referência: usado para demonstrar a exatidão analítica do método. O critério de recuperação aceitável é que 80 % dos analitos tenham uma variação de no máximo ±30%.

- padrão surrogado: usado para monitorar o desempenho do método, sendo que este devia ser recuperado entre 40 e 120%.

Além disso, para a quantificação dos compostos foi montada uma curva analítica com pelo menos 6 concentrações diferentes (5 pg µg⁻¹, 10 pg µg⁻¹, 20 pg µg⁻¹, 50 pg µg⁻¹, 80 pg µg⁻¹, 100 pg µg⁻¹) e com coeficiente de correlação igual ou superior a 0,995.

O limite de detecção do método foi feita a partir do desvio padrão da análise de 7 réplicas de matriz fortificada a baixa concentração com 95% de intervalo de confiança.

6. Resultados e Discussão

6.1. Controle de Qualidade

A recuperação do padrão surrogado variou entre 74% a 113%. A duplicata apresentou coeficiente de variação de 22%. A concentração reportada no material de referência (IAEA 432) apresentou valores dentro do limite aceitável de $\pm 30\%$ para todos os compostos. Os compostos de interesse não foram detectados no branco. Os valores para o limite de detecção do método estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Limites de detecção dos compostos (ng g⁻¹)

Composto	LDM	Composto	LDM	Composto	LDM
α - HCB	0,31	Mirex	0,41	PCB 149	0,58
β - HCB	0,43	PCB 8	0,38	PCB 118	0,56
γ - HCB	0,36	PCB 18	0,43	PCB 153	0,38
δ – HCB	0,41	PCB 31	0,48	PCB 132	0,58
HCB	0,3	PCB 28	0,49	PCB 105	0,51
Heptacloro	0,22	PCB 33	0,41	PCB 141	0,44
Heptacloro epóxido A	0,42	PCB 52	0,54	PCB 138	0,46
Heptacloro epóxido B	0,41	PCB 49	0,48	PCB 158	0,53
Aldrin	0,22	PCB 44	0,58	PCB 126	0,66
Isodrin	0,33	PCB 74	0,49	PCB 187	0,77
Dieldrin	0,23	PCB 70	0,52	PCB 183	0,75
Endrin	0,28	PCB 66	0,57	PCB 128	0,45
Oxiclordana	0,47	PCB 95	0,54	PCB 167	0,72
γ -Clordana	0,34	PCB 56/60	0,41	PCB 174	0,71
α -Clordana	0,45	PCB 101	0,3	PCB 177	0,56
<i>o,p'</i> – DDE	0,19	PCB 99	0,58	PCB 156	0,59
<i>p,p'</i> -DDE	0,27	PCB 97	0,46	PCB 157	0,73
<i>o,p'</i> -DDD	0,2	PCB 81	0,52	PCB 180	0,62
<i>p,p'</i> -DDD	0,29	PCB 87	0,41	PCB 169	0,53
<i>o,p'</i> -DDT	0,31	PCB 77	0,51	PCB 170	0,53
<i>p,p'</i> -DDT	0,28	PCB 110	0,48	PCB 199	0,58
Endossulfan 1	0,27	PCB 114	0,43	PCB 203	0,63
Endossulfan 2	0,42	PCB 151	0,6	PCB 189	0,6

Metoxicloro	0,32	PCB 123	0,5	PCB 195	1,01
PCB 194	1,09	PCB 206	1,02	PCB 209	0,74

6.2. PCBs

A concentração total de PCBs encontrado nas amostras de bivalves na Baía de Todos os Santos variou de 0,7 a 5,22 ng g⁻¹ em peso seco nas amostras compradas no Mercado do peixe de Água de Menino e Mataripe, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5: Peso lipídico e peso seco de PCBs (ng g⁻¹) por locais de amostragem

Local	Peso Seco			Peso lipídico	
	% lipídios	PCB 153	PCB 138	PCBs	PCBs
Ribeira 1	3,26	0,79	<0,46	0,79	24,23
Ribeira 2	4,03	1,84	0,49	2,59	64,19
Madre de Deus 1	4,72	0,74	<0,46	0,74	15,66
Madre de Deus 2	3,25	2,74	<0,46	2,74	84,18
Mataripe	3,17	3,98	1,24	5,22	164,8
Jaguaripe	3,37	1,28	<0,46	1,28	37,92
Água de menino	7,97	0,70	<0,46	0,70	8,78
Paraguaçu	1,93	2,30	<0,46	2,30	118,86
Média	3,96	1,80	0,87	2,05	64,83

Os únicos PCBs detectados acima do LDM foram os PCB 153 e PCB 138, sendo que o PCB 153 foi detectado em todas as amostras e PCB 138 somente nas Ribeira (2) e Mataripe. Estes compostos estão inseridos entre os 7 PCBs (28, 52, 101, 118, 153, 138 e 180) recomendados para acompanhamento pelo Conselho

Internacional para a Exploração do Mar (ICES), pois são considerados indicadores devido à suas concentrações relativamente altas em misturas técnicas e alta cloração (Webster et al., 2013). Além disto, tais compostos possuem elevada importância ambiental devido frequência de ocorrência em amostras ambientais e abundância relativa em tecido animal (WHO, 2003). A alta disponibilidade ambiental destes PCB e a propensão de bivalves em acumularem PCBs hexaclorados (Kwon et al., 2006) é um fator determinante para os maiores teores desses congêneres nas amostras.

De acordo com Webster et al. (2013), o PCB 153, detectado em todas as amostras no presente estudo, é um dos PCBs mais encontrado no ambiente. No Brasil, inúmeros estudos apresentam o PCB 153 como o mais encontrado em, cetáceos (Lailson Brito et al., 2010; Barbosa 2015), aves marinhas (Cunha et al., 2012) caranguejo (Souza et al., 2008), cabelo humano (Saldanha 2011) e leite materno (Kalantzi et al., 2009).

Os PCBs 153 e PCB 138 possuem 6 átomos de cloro em sua estrutura, conseqüentemente são mais lipofílicos, menos solúveis em água, possuem maiores taxas de assimilação e menores taxas de excreção pela biota (Penteado e Vaz, 2001). Além do número de cloros, a posição destes elementos também é importante de ser observado, pois podem diminuir o número de hidrogênios vicinais. A presença de hidrogênios vicinais facilita a metabolização dos PCBs por permitir a introdução de oxigênio na molécula (Bruhn et al., 1995; Boon et al., 1987 e 1989). Estes compostos não possuem H vicinais nas posições meta, para e orto, meta e possuem dois ou mais cloros na posição orto. Dessa forma, são considerados mais persistentes que os PCBs que não possuem essa característica e com maiores tendências a acumular ao longo da cadeia trófica (Szlinder-Richert et al., 2009).

Segundo Dachs et al. (2002), congêneres de PCBs são capazes de fracionar com a variação latitudinal devido às diferenças de temperatura. Em regiões tropicais (temperaturas maiores) tendem a prevalecer congêneres mais pesados (penta a decaclorados), devido à relativa baixa pressão de vapor. Os PCBs mais leves possuem maior pressão de vapor e volatilizam mais facilmente (Wania e Su, 2004). Dessa forma, regiões de baixas temperaturas, a exemplo das zonas temperadas e dos polos, a tendência é predominar congêneres mais leves (mono a tetraclorados). Estudos realizados nestas regiões corroboram com este comportamento dos congêneres (Khairy et al., 2016; Cabrerizo et al., 2016; Vecchiato et al., 2014; Zhu et al., 2015).

No presente estudo, os bivalves que apresentaram as maiores concentrações de PCBs foram àqueles coletados em Mataripe (Figura 8). O Rio Mataripe está localizado na região da Refinaria Landulpho Alves (RLAM), primeira refinaria nacional de petróleo (Petrobras 2017). Esse resultado condiz com o esperado, visto que PCBs na biota marinha são frequentemente encontrados em locais de alta densidade populacional e em áreas industriais (Lailson-Brito et al., 2010; Santos-Neto et al., 2014).

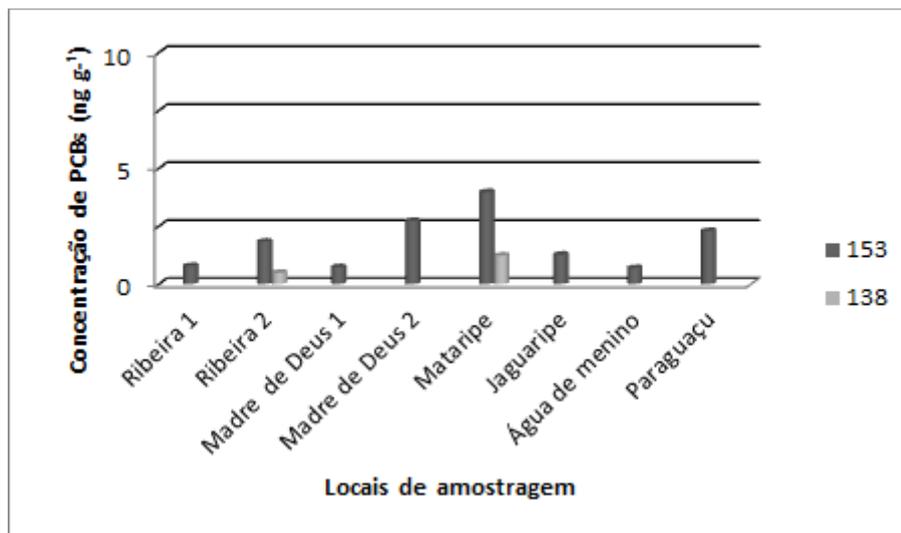


Figura 7: Concentrações de PCBs por locais de amostragem

As refinarias mais antigas, como a RLAM que opera em Mataripe desde a década de 50, geralmente possuem transformadores, capacitores elétricos e fluídos hidráulicos. Estes equipamentos costumavam funcionar com misturas técnicas com PCBs para o seu funcionamento (Penteado e Vaz, 2010). Estes seriam possíveis fontes de PCBs que contribuem para justificar as maiores concentrações dos compostos nesta região. Considerando que 58,3 % do material particulado contém congêneres com 6 átomos de cloro (Penteado e Vaz, 2001), a proximidade da região estudada com indústrias da região de Candeias, do Polo Petroquímico de Camaçari e do Centro Industrial de Aratu, também pode ter contribuído com aportes atmosféricos de PCBs.

A amostra do rio Paraguaçu, apresentou a segunda maior concentração de PCBs da BTS. Apesar de não haver denso povoamento ou grande concentração de indústrias na região, grande parte do seu PIB está relacionado à agropecuária (IBGE 2013 a). Segundo Miglioranza et al. (2013), atividades agrícolas são possíveis fontes de PCBs, uma vez que alguns agrotóxicos tem PCBs como aditivos na sua formulação (Penteado e Vaz, 2001).

Na região de Madre de Deus foram coletadas amostras em dois locais distintos. A concentração de PCBs em Madre de Deus (2) foi aproximadamente 3 vezes maior que os valores detectados na amostra Madre de Deus (1). A grande diferença entre as duas amostras pode estar relacionado com a maior proximidade da amostra 2 a região de Mataripe. O mesmo tipo de discrepância ocorreu nas duas amostras coletadas na Ribeira, contudo em menor proporção quando comparado a Madre de Deus. Apesar de ambos pontos serem em uma metrópole densamente povoada (Salvador), Ribeira (2) apresenta maiores valores e foi coletada 3 anos antes que Ribeira (1). A proibição da utilização de PCBs no Brasil resulta em uma tendência de redução das concentrações dos contaminantes no decorrer dos anos, fato que pode justificar a diferença de valores entre Ribeira (1) e Ribeira (2). Os níveis de PCBs da amostra de Jaguaripe podem ser justificados devido aproximadamente 38% do PIB ser referente à agropecuária (IBGE 2013 b).

Diferente das demais amostras que foram coletadas em locais conhecidos, a amostra de Água de Menino foi comprada no Mercado do Peixe com o intuito de representar o chumbinho vendido para o consumo da população e dessa forma, fazer uma avaliação dos organoclorados aos quais a população pode estar exposta. Essa amostra apresentou as menores concentrações de PCBs do presente estudo. Logo, pode-se inferir que, de maneira geral, a população não está consumindo alimentos contaminados, no que se refere a PCBs.

No presente estudo foram analisadas as amostras já liofilizadas e não foi possível calcular a percentagem de água em cada uma delas. Contudo, a fim de tornar viável a comparação com dados pretéritos da BTS (Tavares et al., 1988) e também o cálculo de ingestão diária de PCBs pela população, foi estimado o valores em peso úmido (ng g^{-1}). Segundo Millun et al. (2016), o percentual médio de umidade encontrado em bivalves é 85%. Usando esse valor os valores de PCBs em peso úmido foram calculados (Tabela 6).

Uma das hipóteses do presente estudo era que as concentrações de contaminantes haviam decrescido desde 1985. Os únicos dados pretéritos de PCBs em amostras de chumbinho da BTS para esse tipo de comparação são do final década de 1980 (Tavares et al., 1988). Apesar do esperado, não foi possível observar variações significativas entre os valores detectados no presente estudo e as concentrações encontradas 30 anos atrás. Na amostra da Ribeira, coletada em 2011, os valores foram menores que os reportados por Tavares et al. (1988), mas a amostra coletada em 2014 apresentou valores similares. Para as amostras do Paraguaçu e do

Mataripe houve um pequeno acréscimo nos níveis de PCBs, porém dentro da mesma ordem de grandeza.

Tabela 6: Concentrações de PCBs em peso úmido (ng g⁻¹) em *Anomalocardia brasiliana*

Local	[PCB]	Referência
Ribeira 1	0,11	Presente estudo
Ribeira 2	0,35	Presente estudo
Ribeira	0,30	Tavares et al., 1988
Paraguaçu	0,34	Presente estudo
Paraguaçu	0,06	Tavares et al., 1988
Mataripe	0,78	Presente estudo
Mataripe	0,40	Tavares et al., 1988
Jaguaripe	0,19	Presente estudo
Jaguaripe	0,20	Tavares et al., 1988

Conforme se pode observar na Tabela 7, os valores reportados neste estudo são de duas a três ordens de grandeza menores que aqueles reportados em bivalves de regiões com alto grau de urbanização e industrialização, como a Baía Qingdao (China), Porto de Boston (EUA) e Baía da Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil). A Baía de Qingdao, por exemplo, situa-se nas margens de uma das principais cidades de China que é altamente industrializada principalmente na área de eletrônicos e telecomunicações (Zhang e Rasian, 2013; Kim e Zhang, 2008). Por outro lado, os valores são similares aos detectados em bivalves da Patagônia (Argentina) e do Mar Adriático (Croácia), locais com baixo ou nenhum grau de industrialização (Gobierno de España, 2017; Álvarez, 2016). Essas informações contribuem para embasar as maiores concentrações de contaminantes em regiões altamente povoadas e industrializadas.

A partir da tabela 7, é possível inferir a tendência geral de maiores valores de contaminantes em locais do hemisfério norte quando comparado ao hemisfério sul

(Johnson-Restrepo et al., 2005; Kajiwara et al., 2006; Yogui et al., 2003; Tao et al., 2006). Essa tendência é justificada pela maior industrialização ao norte, visto que o seu processo de industrialização antecedeu o do sul. Aliado a isso, segundo Lailson Brito et al. (2010) informações sobre a contaminação ambiental é limitada para região sul em comparação a norte.

Tabela 7: Concentrações de PCBs (ng g⁻¹ peso seco) em bivalves ao redor do mundo

Localização	Espécie	PCBs	Referência
Baía de Todos os Santos	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	0,70 - 5,22	Presente estudo
Baía Qingdao, China	<i>Mytilus edulis</i>	4622 – 7881	Pan et al. (2010)
Arquipélago de Aleutian, Sul do Alaska	<i>Mytilus trossulus</i>	7,1 – 2800	Reese et al. (2012)
Adriático Oriental, Croácia	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	2,9 – 11,28	Milun et al. (2016)
Baía de Arcachon, França	<i>Mytilus edulis</i>	33,92	Thompson et al. (1999)
Baía de Arcachon, França	<i>Crassostrea gigas</i>	37,82 - 60,03	Thompson et al. (1999)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil	<i>Perna perna</i>	2,9	Taniguchi (2001)
Arraia do Cabo, Rio de Janeiro, Brasil	<i>Perna perna</i>	47,7 - 141,7	Taniguchi (2001)
Angra - Rio de Janeiro, Brasil	<i>Perna perna</i>	22,7 - 23,5	Taniguchi (2001)
Porto de Boston, EUA	<i>Mytilus edulis</i> e <i>M. galloprovincialis</i>	338	Vorkamp et al. (2010)
Estuário de Sydney, EUA	<i>Mytilus edulis</i> e <i>M. galloprovincialis</i>	147—282	Vorkamp et al. (2010)
Baía de Marennes-Oléron e Estuário da Gironde, Costa Atlântica Francesa	<i>Crassostrea gigas</i>	14 – 128	Luna-Acosta et al. (2015)
Patagônia, Argentina	<i>Mytilus edulis</i> e <i>Aulacomya atra atra</i>	0,41 - 0,6	Commendatore et al. (2015)
Costas croatas - Mar Adriático	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	0,09 - 21,55	Kozul et al. (2009)
Recife, Pernambuco, Brasil	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	280	Sericano et al. (1995)
	<i>Mytella falcata</i>		IMW Committee (1994)
Santos, São Paulo, Brasil	<i>Perna perna</i>	66	Sericano et al. (1995)
			IMW Committee (1994)
Vitória, Espírito Santo, Brasil	<i>Perna perna</i>	90	Sericano et al. (1995)
			IMW Committee (1994)
Baía da Guanabara, Brasil	<i>Perna perna</i>	47,9 – 60,6	Petrus et al. (2014)
Baía de Ilha Grande, Brasil	<i>Perna perna</i>	6,1 – 11,8	Petrus et al. (2014)

6.3. Praguicidas clorados

Todos os praguicidas clorados ficaram com valores abaixo do limite de detecção (Tabela 4). Isso pode ser resultado da baixa ocorrência desses compostos no ambiente, como previamente reportado por Tavares et al. (1988). Para viabilizar a detecção desses compostos sugere-se aumentar a massa de amostra utilizada no processamento de 1g para 3-5 g e/ou diminuir o volume de extrato final de 1 mL para 0,1 mL.

6.4 Ingestão de PCBs pela população humana

A principal rota de assimilação de compostos organoclorados é através da ingestão de alimentos contaminados (Almeida et al., 2007). Como os oceanos funcionam como o destino final de diversos contaminantes, uma das principais vias de exposição dos seres humanos à contaminação é através de ingestão de peixes e frutos do mar. Dessa forma, a Organização Mundial de Saúde estipula limites de consumo diário seguros de certos alimentos para reduzir a contaminação da população humana via alimentação. Isso é feito através do conceito de “ingestão diária aceitável” (IDA), que propõe calcular a máxima exposição humana aceitável a contaminantes através da dieta. O cálculo considera a dose máxima aceitável para ser ingerida de forma crônica sem apresentar riscos à saúde humana. A fórmula proposta para calcular a exposição diária de um indivíduo (ou uma população) a contaminantes é chamada de “estimativa de ingestão diária” (EID):

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

Onde, C é a concentração do contaminante no alimento (em ng g⁻¹ peso úmido), I é a quantidade ingerida do alimento (em g dia⁻¹) e PC é o peso corpóreo do indivíduo (ou a média de peso de uma faixa etária da população, em kg. Segundo a FAO (2013) o consumo anual recomendado de pescado e frutos do mar para um adulto é de 12 kg ano⁻¹, logo a quantidade ingerida (I) equivale a 24,7 g dia⁻¹. Considerando como peso humano corpóreo médio de 60 kg, calculou-se os valores de EID para a região da BTS (Tabela 8). Como no Brasil não há uma legislação que determine qual o intervalo

aceitável para EID comparamos esses valores com legislações propostas por outros países. A European Food Safety Authority (EFSA) estima a exposição humanas a PCBs, via alimentação, por meio de somatório dos seis PCBs da ICES ($\Sigma 6\text{PCBs}$) e determina 75 ng g^{-1} (peso úmido) como limite seguro para consumo. As concentrações encontradas no presente estudo variaram entre $0,06$ a $0,78 \text{ ng g}^{-1}$ peso úmido, logo em nenhum dos pontos apresenta um risco ao consumo (Malisch e Kotz, 2014).

Uma Instrução Normativa brasileira diz que, para músculo de peixe, a IDA é $6,5 \text{ pg g dia}^{-1}$ para o somatório dos 12 PCBs semelhantes a dioxina (MAPA, 2014). Considerando os baixos valores encontrados no presente estudo e comparando com a legislação vigente para peixes, pode-se inferir que o consumo desses organismos não acarreta riscos à saúde humana com relação a contaminação por PCBs.

Tabela 8: Estimativas diárias de ingestão (EID)

Local	EID ($\text{ng kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)	EID ($\text{pg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)
Ribeira 1	0,325	0,0003
Ribeira 2	0,959	0,0010
Madre de Deus 1	0,305	0,0003
Madre de Deus 2	1,128	0,0011
Mataripe	2,149	0,0021
Jaguaripe	0,527	0,0005
Água de meninos	0,288	0,0003
Paraguaçu	0,947	0,0009

7. Conclusão

A BTS apresenta baixas concentrações de PCBs. Nos últimos 30 anos as concentrações deste contaminante mantiveram-se na mesma ordem de grandeza, e com valores próximos entre si, com exceção da região de Mataripe e Paraguaçu que apresentaram um pequeno acréscimo. As amostras de Mataripe exibem as maiores concentrações de PCBs do estudo, justificado pela proximidade da RLAM e indústrias da região de Candeias, do Polo Petroquímico de Camaçari e do Centro Industrial de Aratu. O PCB 153, presente em todas as amostras, é o que apresenta maiores níveis. Os praguicidas clorados, não foram detectados nas amostras, resultado da baixa ocorrência desses compostos no ambiente.

O Brasil não possui uma legislação que regulamente o limite de ingestão de organoclorados em bivalves. Contudo, a EFSA estima o limite seguro para consumo humano de PCBs, via alimentação, 75 ng g⁻¹ (peso úmido). Desde que as concentrações encontradas no presente estudo variaram entre 0,06 a 0,78 ng g⁻¹ (peso úmido), logo em nenhum dos pontos apresenta um risco ao consumo. Há somente uma instrução normativa brasileira para músculo de peixe, que determina 6,5 pg g dia⁻¹ o limite de PCBS.

8. Referências bibliográficas

Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR (2000). Toxicological profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

_____ (2007). Resumen de Salud Pública Heptacloro y epóxido de heptacloro. División de Toxicología y Medicina Ambiental .

_____ (2002 a). Toxicological Profile for Aldrin/Dieldrin (Update). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

_____ (2002 b). Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD (Update). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Aggarwal, M., Narahariseti, S. B., Dandapat, S., Degen, G. H., & Malik, J. K. (2008). Perturbations in immune responses induced by concurrent subchronic exposure to arsenic and endosulfan. *Toxicology*, 251, 51–60.

Akoto, O., Oppong-Otoo, J., & Osei-Fosu, P. (2015). Carcinogenic and non-carcinogenic risk of organochlorine pesticide residues in processed cereal-based

complementary foods for infants and young children in Ghana. *Chemosphere*, 132, 193–199.

Alegria, H., Martinez-Colon, M., Birgul, A., Brooks, G., Hanson, L., & Kurt-Karakus, P. (2016). Historical sediment record and levels of PCBs in sediments and mangroves of Jobos Bay, Puerto Rico. *Science of the Total Environment*, 573, 1003–1009.

Almeida F.V., Centeno A.J., Bisinoti M.C. & Jardim W.F.(2007). Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 8, 1976-1985.

Álvarez G. P. (2016). Amazônia brasileira e Patagônia argentina: planos de desenvolvimento e soberania nacional. *Estudos avançados* 30, 2016.

Amado-Filho, G. M., Salgado, L. T., Rebelo, M. F., Rezende, C. E., Karez, C. S., & Pfeiffer, W. C. (2008). Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 68, 95–100.

Assumpção H. C. P., Hadlich G. M., & Ucha J. M.(2011). Distribuição espacial de metais traço no município de Madre de Deus, Bahia. *Cadernos de Geociências*, v. 8, n. 2, novembro.

Avancini, R. M., Silva, I. S., Rosa, A. C. S., Sarcinelli, P. de N., & de Mesquita, S. A. (2013). Organochlorine compounds in bovine milk from the state of Mato Grosso do Sul - Brazil. *Chemosphere*, 90, 2408–2413.

Ballschmiter, K. & Zell, M. (1980). Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB). *Fresenius zeitschrift Analytische Chemie* 302, 20-31.

Barbosa A. P. M. (2015). Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em toninhas (*Pontoporia blainvillei*; Cetacea, Pontoporiidae) acidentalmente capturadas em operações de pesca no litoral sul de São Paulo. Dissertação. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

Barbosa I. dos S.(2013). Distribuição de elementos essenciais e não essenciais em moluscos bivalves e sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Dissertação. Universidade Federal da Bahia.

Boehs G., Absher T. H., & Cruz-Kaled A. C. da, (2008). Ecologia populacional de *Anomalocardia brasiliana* (GMELIN, 1791) (BIVALVIA, VENERIDAE) na Baía de Paranaguá, Paraná, Brasil. *Boletim Instituto de Pesca*, São Paulo, 34, 259 – 270.

Boehs, G., & Magalhães, A. R. M. (2004). Symbiontes associados com *Anomalocardia brasiliana* (Gmelin) (*Catarina alvia*, Veneridae) na Ilha de Santa Catarina e Brasil região continental adjacente, Santa Catarina, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, 21, 865–869.

Boon, J. P., Eijgenraam, F., Everaarts, J. M., & Duinker, J. C. (1989). A structure-activity relationship (SAR) approach towards metabolism of PCBs in marine animals from different trophic levels. *Marine Environmental Research*, 27, 159–176.

Boon, J. P., Reijnders, P. J. H., Dols, J., Wensvoort, P., & Hillebrand, M. T. J. (1987). The kinetics of individual polychlorinated biphenyl congeners in female harbour seals (*Phoca vitulina*), with evidence for structure-related metabolism. *Aquatic Toxicology*, 10, 307–324.

Borghesi, N., Corsolini, S., & Focardi, S. (2008). Levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorine pollutants in two species of Antarctic fish (*Chionodraco hamatus* and *Trematomus bernacchii*). *Chemosphere*, 73, 155–160.

Diário Oficial da União(2010). Resolução-RDC nº28, de 9 de agosto de 2010.Diário Oficial da União.16 de agosto de 2010.

_____(1981). Ministério da Industria, do Comercio e das Minas e Energia. Portaria Interministerial nº 19, de 29 de janeiro de 1981. Diário Oficial da União.1748-1749.

_____(2009). Atos do Poder Legislativo. Diário Oficial da União. 15 de maio de 2009. Lei nº 11.936, de 14 de maio de 2009.

Brender, J. D., Felkner, M., Suarez, L., Canfield, M. A., & Henry, J. P. (2010).Maternal Pesticide Exposure and Neural Tube Defects in Mexican Americans. *Annals of Epidemiology*, 20, 16–22.

Bruhn, R., Kannan, N., Petrick, G., Schulzbull, D. E., & Duinker, J. C. (1995). CB pattern in the harbour porpoise: Bioaccumulation, metabolism and evidence for cytochrome P450 HB activity. *Chemosphere*, 31, 3721–3732.

Cabrerizo, A., Larramendi, R., Albar, J. P., & Dachs, J. (2017). Persistent organic pollutants in the atmosphere of the Antarctic Plateau. *Atmospheric Environment*, 149, 104–108.

Campillo, J. A., Fernández, B., García, V., Benedicto, J., & León, V. M. (2017). Levels and temporal trends of organochlorine contaminants in mussels from Spanish Mediterranean waters.*Chemosphere*, 182, 584–594.

Caroso C., Tavares F., & Pereira C. (2011). Baía de Todos os Santos Aspectos Humanos. Editora EDUFBA,272.

Carvalho R. M. W. N. (2006). Determinação de íons metálicos em moluscos bivalves do manguezal da região petrolífera de São Francisco do Conde – Recôncavo Baiano. Tese. Universidade Estadual de Campinas.

Carvalho-Souza, G. F., & Tinôco, M. S. (2011). Avaliação do Lixo Marinho em Costões Rochosos na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. *Revista de Gestão Costeira Integrada*, 11, 135–143.

Cascaes, M. J., Oliveira, R. T., Ubarana, M. M., Sato, R. M., Baldassin, P., Colabuono, F. I., &Weber, R. R. (2014). Persistent organic pollutants in liver of Brazilian sharpnose shark (*Rhizoprionodon lalandii*) from southeastern coast of Brazil.*Marine Pollution Bulletin*, 86, 591–593.

Celino, J. J., & Queiroz, A. F. D. S. (2006). Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. Rem: Revista Escola de Minas, 59, 265–270.

CETESB (2015 a). Aldrin e Dieldrin. Fichas de Informação Toxicológica–FIT. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental.

_____ (2015b). Endrin. Fichas de Informação Toxicológica–FIT. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental.

_____ (2015 c). Mirex. Fichas de Informação Toxicológica–FIT. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental.

Chan M. P L., Morisawa S., Nakayama A., Kawamoto y., & Yoneda M. (2006). Development of an in vitro blood–brain barrier model to study the effects of endosulfan on the permeability of tight junctions and a comparative study of the cytotoxic effects of endosulfan on rat and human glial and neuronal cell cultures. Environmental Toxicology.

Cipro C. V. Z. (2007). Ocorrência de compostos organoclorados em *Euphausia superba* e em ovos gorados de pingüins do gênero *Pygoscelis*. Dissertação. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

Cirano, M., & Lessa, G. C. (2007). Oceanographic characteristics of Baía De Todos os santos, Brazil. Revista Brasileira de Geofísica, 25(4), 363–387.

Clark R. B., (2001). Livro Marine Pollution 5th Edition. Editora Oxford.

Commendatore M. G., Franco, M. A., Costa P. G. S., Castro I. B., Fillmann G., Bigatti G., Esteves J. L., & Nievas M.L. (2015). Butyltins, polyaromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and Polychlorinated biphenyls in sediments and bivalve mollusks in a mid-latitude environment from the patagonian coastal zone. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 34, No. 12, pp. 2750–2763.

Commendatore, M. G., Franco, M. A., Gomes Costa, P., Castro, I. B., Fillmann, G., Bigatti, G., ...Nievas, M. L. (2015). Butyltins, polyaromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and polychlorinated biphenyls in sediments and bivalve mollusks in a mid-latitude environment from the Patagonian coastal zone. Environmental Toxicology and Chemistry, 34, 2750–2763.

Croacia 2017. Oficina de información diplomática .Ficha país. República de croacia.

Cunha, L. S. T., Torres, J. P. M., Muñoz-Arnanz, J., & Jiménez, B. (2012). Evaluation of the possible adverse effects of legacy persistent organic pollutants (POPs) on the brown booby (*Sula leucogaster*) along the Brazilian coast. Chemosphere, 87, 1039–1044.

Custer, C. M., Custer, T. W., Thyen, S., & Becker, P. H. (2014). Incubation stage and polychlorinated biphenyl (PCB) congener patterns in an altricial and precocial bird species. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 195, 109–114.

D' Amato, C., Torres, J.P.M., & Malm, O. (2002). DDT (DicloroDifenilTricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental- Uma revisão. *Química Nova*, Vol 25, N° 6, 995 – 1002.

D'Amato, C., Torres, J. P. M., & Malm, O. (2007). Determinação de Σ DDT encontradas em peixes comestíveis de diferentes áreas da Amazônia brasileira. *Oecologia Brasiliensis*, 11, 202–212.

Dachs, J., Lohmann, R., Ockenden, W. end. A., Méjanelle, L., Eisenreich, S. J., & Jones, K. C. (2002). Oceanic Biogeochemical Controls. *Environmental Science and Technology*, 36, 4229–4237.

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., & Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Review*, 30, 293–342.

Dias P. S. (2015). Poluentes Orgânicos Persistentes e Isótopos Estáveis em Aves Marinhas de Ilhas Oceânicas Brasileiras. Tese. Universidade de São Paulo.

Dorneles, P. R., Sanz, P., Eppe, G., Azevedo, A. F., Bertozzi, C. P., Martínez, M. A., & Das, K. (2013). High accumulation of PCDD, PCDF, and PCB congeners in marine mammals from Brazil: A serious PCB problem. *Science of the Total Environment*, 463–464, 309–318.

Galindo, R. J. G., Medina, J. A., & Villagrana, L. C. (1996). Physiological and biochemical changes in shrimp larvae (*Penaeus vannamei*) intoxicated with organochlorine pesticides. *Marine Pollution Bulletin*, 32, 872–875.

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

Ha, M.H., Lee, D.H., Son, H.K., Park, S.K., & Jacobs, D. R. (2009). Association between serum concentrations of persistent organic pollutants and prevalence of newly diagnosed hypertension: results from the National Health and Nutrition Examination Survey 1999-2002. *Journal of Human Hypertension*, 23, 274–286.

Hazardous Substances Data Bank (HSDB) 2010. Endosulfan. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine. Abril 2015. <http://toxnet.nlm.nih.gov>. Acesso em 24/05/2017.

Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., Oh, J. R., Viet, P. H., & Park, P. S. (2008). Persistent organochlorine residues in estuarine and marine sediments from Ha Long Bay, Hai Phong Bay, and Ba Lat Estuary, Vietnam. *Chemosphere*, 72, 1193–1202.

Hoogenboom, R., Traag, W., Fernandes, A., & Rose, M. (2015). European developments following incidents with dioxins and PCBs in the food and feed chain. *Food Control*, 50, 670–683.

HSDB 2009. Endosulfan sulfate. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine. Abril 2015. <http://toxnet.nlm.nih.gov>. Acesso em 24/05/2017.

IMW Committee (1994). International Mussel Watch Project: Initial Implementation Phase, Final Report, (J. W. Farrington & B. W. Tripp, eds). Woods Hole Oceanographic institution, Coastal Research Center, Woods Hole, MA.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, (2013 a). <http://ibge.gov.br/cidadesat/painel/economia.php?lang=PT&codmun=290485&search=bahia|cabaceiras-do-paraguacu|infograficos:-despesas-e-receitas-orcamentarias-e-pib>. Acesso 01/08/2017.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, (2013 b). http://cidades.ibge.gov.br/painel/economia.php?codmun=291780&lang=_ES. Acesso em 01/08/2017

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2016. <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=292740&search=bahia%7Csalvador>. Acesso em 30/5/2017.

Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), 1992. <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>. Acesso em 30/05/2017.

Jesus R. S. (2011). metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia. Dissertação. Universidade Federal da Bahia

Jesus T. B. de, Fernandez L. G., & Queiroz A. F. de S. (2008). Avaliação da concentração de cádmio, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco em *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791) provenientes de zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Recôncavo Baiano, BA.

Jiao, L., Zheng, G. J., Minh, T. B., Richardson, B., Chen, L., Zhang, Y., & Wong, M. H. (2009). Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes. *Environmental Pollution*, 157, 1342–1351.

Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Addink, R., & Adams, D. H. (2005). Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in a marine foodweb of coastal Florida. *Environmental Science and Technology*, 39(21), 8243–8250.

Jong, G. de, (1991). Long-term health effects of aldrin and dieldrin. A study of exposure, health effects and mortality of workers engaged in the manufacture and formulation of the insecticides aldrin and dieldrin. Elsevier Science Publishers B.V. (Biomedical Division).

Kajiwara, N., Matsuoka, S., Iwata, H., Tanabe, S., Rosas, F. C. W., Fillmann, G., & Readman, J. W. (2004). Contamination by Persistent Organochlorines in Cetaceans Incidentally Caught Along Brazilian Coastal Waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46, 124–134.

Kalantzi, O. I., Brown, F. R., Caleffi, M., Goth-Goldstein, R., & Petreas, M. (2009). Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in human breast adipose samples from Brazil. *Environment International*, 35, 113–117.

Kang, J. H., Son, M. H., Hur, S. Do, Hong, S., Motoyama, H., Fukui, K., & Chang, Y. S. (2012). Deposition of organochlorine pesticides into the surface snow of East Antarctica. *Science of the Total Environment*, 433, 290–295.

Kennedy, I. R., Sánchez-Bayo, F., Kimber, S. W., Hugo, L., & Ahmad, N. (2001). Off-site movement of endosulfan from irrigated cotton in New South Wales. *Journal of Environmental Quality*, 30, 683–96.

Kennish, M. J. (1997). *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=ug0vpM0iJOMC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Practical+handbook+of+estuarine+and+marine+pollution&ots=XLukoNF8JV&sig=6K02S2N4X2gn1vSDyBKMfP5YFE#v=onepage&q=Practical%20handbook%20of%20estuarine%20and%20marine%20pollution&f=false>. Acesso em 06/06/2017.

Khairy, M. A., Luek, J. L., Dickhut, R., & Lohmann, R. (2016). Levels, sources and chemical fate of persistent organic pollutants in the atmosphere and snow along the western Antarctic Peninsula. *Environmental Pollution*, 216, 304–313.

Khwaja, S., Mushtaq, R., Mushtaq, R., Yousuf, M., Attaullah, M., Tabbassum, F., & Faiz, R. (2013). Monitoring of biochemical effects of organochlorine pesticides on human health. *Health*, 5, 1342–1350.

Kim, J. Y., & Zhang, L. Y. (2008). Formation of foreign direct investment clustering - a new path to local economic development? The case of Qingdao. *Regional Studies*, 42, 265–280.

Kim, S. K., Oh, J. R., Shim, W. J., Lee, D. H., Yim, U. H., Hong, S. H., & Lee, D. S. (2002). Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 45, 268–279.

Kimbrough, K. L., Johnson, W. E., Lauenstein, G. G., Christensen, J. D., & Apeti, D. a. (2008). An assessment of two decades of contaminant monitoring in the Nation's coastal zone. *Assessment*, 105.

Kodavanti, P. (2005). Neurotoxicity of Persistent Organic Pollutants: Possible Mode(S) of Action and Further Considerations. *Dose-Response*, 3, 273–305.

Kumar, N., Ambasankar, K., Krishnani, K. K., Gupta, S. K., Bhushan, S., & Minhas, P. S. (2016). Acute toxicity, biochemical and histopathological responses of endosulfan in *Chanos chanos*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 131, 79–88.

Kwon, T., Fisher, S. W., Wook Kim, G., Hwang, H., & Kim, J. (2006). Trophic Transfer and Biotransformation of Polychlorinated Biphenyls in Zebra Mussel, Round Goby, and Smallmouth Bass in Lake Erie, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 1068–1078.

Lailson-Brito, J., Dorneles, P. R., Azevedo-Silva, C. E., Azevedo, A. F., Vidal, L. G., Zanelatto, R. C., & Malm, O. (2010). High organochlorine accumulation in blubber of Guiana dolphin, *Sotalia guianensis*, from Brazilian coast and its use to establish geographical differences among populations. *Environmental Pollution*, 158, 1800–1808.

Lavandier, R., Arêas, J., Dias, P. S., Taniguchi, S., Montone, R., de Moura, J. F., & Moreira, I. (2015). An assessment of PCB and PBDE contamination in two tropical dolphin species from the Southeastern Brazilian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 101, 947–953.

Lee, D.-H., Lee, I.-K., Song, K., Steffes, M., Toscano, W., Baker, B. A., & Jacobs, D. R. (2006). A strong dose-response relation between serum concentrations of persistent organic pollutants and diabetes: results from the National Health and Examination Survey 1999-2002. *Diabetes Care*, 29, 1638–1644.

León, V. M., Moreno-González, R., González, E., Martínez, F., García, V., & Campillo, J. A. (2013). Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon. *Science of the Total Environment*, 463–464, 975–987.

Li, Y. F. (1999). Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997. *Science Total Environ* 232(3):121–158.

Li, Q., Wang, Y., Luo, C., Li, J., & Zhang, G. (2017). Characteristics and potential sources of polychlorinated biphenyl pollution in a suburban area of Guangzhou, southern China. *Atmospheric Environment*, 156, 70–76.

Li, Y. F., & Macdonald, R. W. (2005). Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review. *Science of the Total Environment*, 342, 87–106.

Loiola E.C.D., (2007). Determinação de resíduos de hexaclorociclohexano "HCH" no soro sanguíneo de trabalhadores expostos no arquivo histórico de Joinville na década de 80. Dissertação. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares.

Luna-Acosta, A., Bustamante, P., Budzinski, H., Huet, V., & Thomas-Guyon, H. (2015). Persistent organic pollutants in a marine bivalve on the Marennes-Oléron Bay and the Gironde Estuary (French Atlantic Coast)-Part 2: Potential biological effects. *Science of the Total Environment*, 514, 511–522.

MacLeod, W. D., Brown, D. D., Friedman, A. J., Burrows, D. G., Maynes, O., Pearce, R. W., & Bogar, R. G. (1986). NOAA Technical Memorandum NMFS F / NWC-92 Standard Analytical Procedures of the NOAA National Analytical Facility, (October 1985), 120.

Malisch, R., & Kotz, A. (2014). Dioxins and PCBs in feed and food - Review from European perspective. *Science of the Total Environment*, 491–492, 2–10.

Mallory, M. L., & Braune, B. M. (2012). Tracking contaminants in seabirds of Arctic Canada: Temporal and spatial insights. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1475–1484.

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

Masci, M., Orban, E., & Navigato, T. (2015). Fish contamination by polychlorobiphenyls: The mass spectrometric ortho effect in a new and easy gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of the seven indicators. The case of Bluefin Tuna. *Journal of Chromatography A*, 1375, 110–122.

Miglioranza, K. S. B., Gonzalez, M., Ondarza, P. M., Shimabukuro, V. M., Isla, F. I., Fillmann, G., & Moreno, V. J. (2013). Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Rio Negro basin. *Science of the Total Environment*, 452–453, 275–285.

Milun, V., Lusic, J., & Despalatovic, M. (2016). Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and trace metals in cultured and harvested bivalves from the eastern Adriatic coast (Croatia). *Chemosphere*, 153, 18–27.

Miranda, D. A. & Yogui, G. T. (2016). Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in king mackerel caught off the coast of Pernambuco, northeastern Brazil: Occurrence, contaminant profile, biological parameters and human intake. *Science of the Total Environment*, 569–570, 1510–1516.

Montone, R. C., Taniguchi, S., & Weber, R. R. (2001). Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 611–614.

Mori, C., Morsey, B., Levin, M., Gorton, T. S., & De Guise, S. (2008). Effects of Organochlorines, Individually and in Mixtures, on B-Cell Proliferation in Marine Mammals and Mice. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 71, 266–275.

Nash R. G. (1983). Comparative volatilization and dissipation rates of several pesticides from soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 210-217.

National Toxicology Program – NTP (2016). Mirex. Report on Carcinogens, Fourteenth Edition.

Net, S., El-Osmani, R., Prygiel, E., Rabodonirina, S., Dumoulin, D., & Ouddane, B. (2015). Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 181–188.

Noreña-Barroso, E., Simá-Álvarez, R., Gold-Bouchot, G., & Zapata-Pérez, O. (2004). Persistent organic pollutants and histological lesions in Mayan catfish *Ariopsis assimilis* from the Bay of Chetumal, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 263–269.

Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., & Thompson, R. C. (2009). International Pellet Watch: Global monitoring of persistent

organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1437–1446.

Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação -FAO(2013). <http://www.fao.org.br/iccirppcplcfALC.asp>. Acesso em 05/08/2017.

Otchere, F. A. (2005). Organochlorines (PCBs and pesticides) in the bivalves *Anadara (Senilis) senilis*, *Crassostrea tulipa* and *Perna perna* from the lagoons of Ghana. *Science of the Total Environment*, 348, 102–114.

Pan, J., Yang, Y. L., Xu, Q., Chen, D. Z., & Xi, D. L. (2007). PCBs, PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge. *Chemosphere*, 66, 1971–1982.

Pandolfo L. J., 2012. Análise de Organoclorados na Toninha *Pontoporiablainvillei* (GERVAIS AND D'ORBIGNY 1844) (CETARTIODACTYLA, PONTOPORIIDAE) do Litoral Norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Penteado J. C. P., Vaz J. M., 2001. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova*, Vol. 24, No. 3, 390-398.

Pereira O. M., Henriques M. B., Zenebon O., Sakuma A., & Kira C. S. (2002). Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 61, 19–25.

Pereira, M. de S. (2004). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), Dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Química Nova*, Vol. 27, No. 6, 934-943.

Petrobras (2017). <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-landulpho-alves-rlam.htm>. Acesso em 08/08/2017.

Petrus, G., Bernhard H., Renan L., Renato, D. P., Machado T. J. P., Olaf M., & Karl-Werner S. (2014). Partition of organochlorine concentrations among suspended solids, sediments and brown mussel *Perna perna*, in tropical bays. *Chemosphere* 114, 9–15.

Pinto, G.M. F., Pinto, J. F., & Filho, R. M. (2007). Avaliação de contaminação ambiental causada por poluentes orgânicos persistentes utilizando simulação computacional. *Química Nova*, Vol. 30, No. 3, 565-568.

Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente - PNUMA(2010). Cartilha Os Nove Novos POPs. Uma introdução às nove substâncias químicas adicionadas à Convenção de Estocolmo na quarta reunião da Conferência das Partes. Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs).

Puertas, R., Lopez-Espinosa, M. J., Cruz, F., Ramos, R., Freire, C., Pérez-García, M., & Olea, N. (2010). Prenatal exposure to mirex impairs neurodevelopment at age of 4 years. *NeuroToxicology*, 31, 154–160.

Ramu, K., Kajiwara, N., Sudaryanto, A., Isobe, T., Takahashi, S., Subramanian, A., & Tanabe, S. (2007). Asian mussel watch program: Contamination status of polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in coastal waters of Asian countries. *Environmental Science and Technology*, 41, 4580–4586.

Rastogi, D., Narayan, R., Saxena, D. K., & Chowdhuri, D. K. (2014). Endosulfan induced cell death in Sertoli-germ cells of male Wistar rat follows intrinsic mode of cell death. *Chemosphere*, 94, 104–115.

Reed, N. R., & Koshlukova, S. (2014). Heptachlor. *Encyclopedia of Toxicology*, 2, 840–844.

Reese S. L., Estes J. A., & Jarman W. M. (2012). Organochlorine contaminants in coastal marine ecosystems of southern Alaska: Inferences from spatial patterns in blue mussels (*Mytilus trossulus*). *Chemosphere* 88, 873–880.

Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J., Stemeroff, M., & O'Leary, C. (1995). A Review of Selected Persistent Organic Pollutants, DDT-Aldrin-Dieldrin-Endrin-Chlordane-Heptachlor Hexachlorobenzene_Mirex- Toxaphene, Polichlorinated Bifenyls- Dioxins and Furans.

Rizzi, J., Taniguchi, S., & Martins, C. C. (2017). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban- and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 6–11.

Rocha, G. O. da, Guarieiro, A. L. N., Andrade, J. B. de, Eça, G. F., Aragão, N. M., Aguiar, R. M., & Hatje, V. (2012). Contamination at Todos os Santos Bay. *Revista Virtual de Química*, 4.

Rodrigues, A. M. L., Borges-Azevedo, C. M., & Henry-Silva, G. G. (2010). Aspectos da biologia e ecologia do molusco bivalve (Gmelin, 1791) (*Bivalvia*, Veneridae). *Revista Brasileira de Biociências*, 8(4), 377–383.

Saldanha G. C. (2011). Poluentes orgânicos persistentes em cabelo humano na bacia do Rio madeira. Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Sánchez-Osorio, J. L., Macías-Zamora, J. V., Ramírez-Álvarez, N., & Bidleman, T. F. (2017). Organochlorine pesticides in residential soils and sediments within two main agricultural areas of northwest Mexico: Concentrations, enantiomer compositions and potential sources. *Chemosphere*, 173, 275–287.

Sánchez-Sarmiento A. M., (2013). Determinação de pesticidas organoclorados em tecidos de tartarugas-verdes (*Cheloniemydas*) provenientes da costa sudeste do Brasil: estudo da ocorrência em animais com e sem fibropapilomatose. Dissertação. Universidade de São Paulo.

Santos A. I. dos, (2013). Modelagem etnoecológica da percepção de vulnerabilidades, riscos e impactos socioambientais em comunidades quilombolas da Baía de Todos os Santos. Dissertação. Universidade Estadual de Feira da Santana.

Santos-Neto, E. B., Azevedo-Silva, C. E., Bisi, T. L., Santos, J., Meirelles, A. C. O., Carvalho, V. L., & Lailson-Brito, J. (2014). Organochlorine concentrations (PCBs, DDTs, HCHs, HCB and MIREX) in delphinids stranded at the northeastern Brazil. *Science of the Total Environment*, 472, 194–203.

Sericano, J. L., Wade, T. L., Jackson, T. J., Brooks, J. M., Tripp, B. W., Farrington, J. W., & Goldberg, E. D. (1995). Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US National Status & Trends and the International “Mussel Watch” programmes. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 214–225.

Shang, X., Dong, G., Zhang, H., Zhang, L., Yu, X., Li, J., & Wu, Y. (2016). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in various marine fish from Zhoushan fishery, China. *Food Control*, 67, 240–246.

Shang, X., Dong, G., Zhang, H., Zhang, L., Yu, X., Li, J., & Wu, Y. (2016). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in various marine fish from Zhoushan fishery, China. *Food Control*, 67, 240–246.

Shigenaka, G. (1990). Chlordane in the marine environment of the United States: Review and results from the national status and trends program. NOAA technical memorandum NOS OMA 55.

Silva M., Pham N., Lewis C., Iyer S., Kwok E., Solomon G., & Zeise L. (2015). A Comparison of ToxCast Test Results with In Vivo and Other In Vitro Endpoints for Neuro, Endocrine, and Developmental Toxicities: A Case Study Using Endosulfan and Methidathion. *Birth Defects Research (Part B)* 71–89.

Silva, A. M. F., Pavesi, T., Rosa, A. C. S., Santos, T. P. dos, de Medeiros Tabalipa, M., Lemes, V. R. R., & de Novaes S. P. (2016). Organochlorines and polychlorinated biphenyl environmental pollution in south coast of Rio de Janeiro state. *Marine Pollution Bulletin*, 108, 325–331.

Souza A. S. de, Torres J. P. M., Meire R. O., Neves R. C., Couri M. S., & Serejo C. S. (2008). Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere* 73, 186–192.

Stockholm Convention, 2017.
<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>.
Acesso em 20/3/2017.

Szylinder-Richert, J., Barska, I., Mazerski, J., & Usydus, Z. (2009). PCBs in fish from the southern Baltic Sea: Levels, bioaccumulation features, and temporal trends during the period from 1997 to 2006. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 85–92.

Taniguchi S. (2001). Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro. Tese. Universidade de São Paulo.

Tao, L., Kannan, K., Kajiwara, N., Costa, M. M., Fillmann, G., Takahashi, S., & Tanabe, S. (2006). Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in albatrosses, elephant seals, penguins, and polar skuas from the southern ocean. *Environmental Science and Technology*, 40, 7642–7648.

Tavares T. M., Beretta M., & Costa M. C., 1999. Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management. *Environmental Science and Technology*, 33(6), 1445–1452.

Tavares, T. M., Rocha, V. C., Porte, C., Barceló, D., & Albaigés, J. (1988). Application of the mussel watch concept in studies of hydrocarbons, PCBs and DDT in the Brazilian Bay of Todos os Santos (Bahia). *Marine Pollution Bulletin*, 19, 575–578.

Thompson, S., Budzinski, H., Garrigues, P., & Narbonne, J. F. (1999). Comparison of PCB and DDT distribution between water-column and sediment-dwelling bivalves in Arcachon Bay, France. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 655–662.

Tombesi, N., Pozo, K., Álvarez, M., Pribylová, P., Kukucka, P., Audy, O., & Klánová, J. (2017). Tracking polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and soils from the southwest of Buenos Aires Province, Argentina (South eastern part of the GRULAC region). *Science of the Total Environment*, 575, 1470

Tominaga, M. Y., Silva, C. R., Melo, J. P., Niwa, N. A., Plascak, D., Souza, C. A. M., & Sato, M. I. Z. (2016). PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in São Paulo City using passive air sampler as part of the Global Monitoring Plan. *Science of the Total Environment*, 571, 323–331.

UNEP 2002. Chemical sand waste. <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/what-we-do/science-and-knowledge/persistent-organic-pollutants-pops/toward-alternatives-ddt>. Acesso em 01/08/2017.

_____ 2002 b. Eastern and western south america regional report. Regionally based assessment of persistent toxic substances. Global environment facility.

United States Environmental Protection Agency (EPA) 1987. Determination of Henry's Law constants of selected priority pollutants. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency. EPA600D87229. PB87212684.

Vecchiato, M., Argiriadis, E., Zambon, S., Barbante, C., Toscano, G., Gambaro, A., & Piazza, R. (2015). Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow. *Microchemical Journal*, 119, 75–82.

Veiga, I. G. (2003). Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos / Bahia. Dissertação. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Vorkamp, K., Strand, J., Christensen, J. H., Svendsen, T. C., Lassen, P., Hansen, A. B., Andersen, O. (2010). Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in a one-off global survey of bivalves. *Journal of Environmental Monitoring* : JEM, 12, 1141–1152.

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

Walker, K., Vallero, D. A., & Lewis, R. G. (1999). Factors influencing the distribution of lindane and other. *Environmental Science & Technology*, 33, 4373–4378.

Wania, F., & Su, Y. (2004). Quantifying the global fractionation of polychlorinated biphenyls. *Ambio*, 33, 161–168.

Webster, L., Roose, P., Bersuder, P., Kotterman, M., Haarich, M., & Vorkamp, K. (2013). Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota. *ICES, Techniques in Marine Environmental Sciences*, 53, 18.

World Health Organization – WHO (1992). Polychlorinated biphenyls (PCBS) and polychlorinated terphenyls (PCTS) health and safety guide. Health and safety guide no. 68.

World Health Organization – WHO (2003). Polychlorinated biphenyls: Human health aspects. Concise International Chemical Assessment Document.

Xiao H., Li N., & Wania F. (2005). Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for -, β -, and -Hexachlorocyclohexane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49, p. 173 -185.

Ye, L., Chen, X., Li, X., Zhu, Q., Yu, L., Guo, J., & Li, H. (2014). Effects of methoxychlor and its metabolite 2,2-bis(p-hydroxyphenyl)-1,1,1-trichloroethane on human and rat 17 α -hydroxylase/17,20-lyase activity. *Toxicology Letters*, 225(3), 407–412.

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

Yogui, G. T., De Oliveira Santos, M. C., & 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., Santos, M. C. O., Bertozzi, C. P., & Montone, R. C. (2010). Levels of persistent organic pollutants and residual pattern of DDTs in small cetaceans from the coast of São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1862–1867.

Zhang, M., & Rasiah, R. (2013). Qingdao. *Cities*, 31(April), 591–600.

Zhang, W., Jiang, F., & Ou, J. (2011). Global pesticide consumption and pollution : with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 1, 125–144.

Zhu, C., Li, Y., Wang, P., Chen Z., Ren, D., Ssebugere, P., Zhanh, Q., & Jiang G. (2015). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, the Arctic. *Chemosphere* 126,40–46.