

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS

DISSERTAÇÃO

PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (OCPs) EM PEIXES
COMERCIAIS CAPTURADOS NA BAÍA DE GUANABARA DO
ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL.

Verona Borges Ferreira

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

**PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (OCPs) EM PEIXES
COMERCIAIS CAPTURADOS NA BAÍA DE GUANABARA DO
ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL.**

VERONA BORGES FERREIRA

Sob a orientação da Professora
D.Sc. Gesilene Mendonça de Oliveira

e Co-orientação
Fernanda Dias Bartolomeu Abadio Finco, Ph.D

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de concentração Ciência de Alimentos.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F383p Ferreira, Verona Borges , 1991-
Pesticidas Organoclorados (OCPs) em peixes
comerciais capturados na Baía de Guanabara do Estado
do Rio de Janeiro, Brasil / Verona Borges Ferreira.
2017.
57 f.: il.

Orientadora: Gesilene Mendonça Oliveira.
Coorientadora: Fernanda Dias Bartolomeu Abadio
Finco.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Ciência e Tecnologia de
Alimentos, 2017.

1. Pesticidas. 2. Pescado. I. Oliveira, Gesilene
Mendonça, 1972-, orient. II. Abadio Finco, Fernanda
Dias Bartolomeu, 1977-, coorient. III Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Ciência e Tecnologia
de Alimentos. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

VERONA BORGES FERREIRA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Ciência de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 21 / 02 / 2017

Fernanda Dias Bartolomeu Abadio Finco Ph.D UFRJ

Ormino Domingues Gamallo (D.Sc.) UFRRJ

João Paulo Machado Torres (D. Sc.) UFRJ

À minha família pelo apoio incondicional,
e a memória do maior incentivador, grande amigo e orientador, Prof. Sabaá.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força e sabedoria para conseguir desenvolver esse trabalho, aos meus pais por toda a educação que me foi dada, especialmente ao esforço do meu pai para garantir meus estudos e pelo apoio a todas as minhas escolhas, ao meu sobrinho Luan que chegou ao mundo no meio desse processo e só me inspirou mais ainda a prosseguir.

Ao meu noivo Vinícius por ter me acompanhado em mais esta etapa de vida, durante todo o mestrado e ter me ajudado muitas vezes em tudo que pôde, por mais que algumas vezes sobrasse para ele o estresse de alguns momentos.

E, aos meus amigos pela força e pela compreensão de minha ausência em alguns momentos.

Agradeço imensamente a toda equipe do Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (IBCCF/UFRJ), dos técnicos aos professores, que me acolheram de braços abertos e se tornaram minha segunda família, já que passei a maior parte do meu tempo nos últimos dois anos com vocês. Cada um contribuiu de alguma forma para o meu crescimento e no desenvolvimento deste trabalho, vocês fizeram com que o trabalho fosse mais leve e descontraído, agradeço em especial ao professor João Paulo Machado Torres por ter confiado em mim e pelo privilégio que foi fazer parte da sua equipe, e a minha querida amiga e coorientadora Fernanda Abadio Finco, que além de seu exemplo de profissionalismo sempre me incentivou e estimulou a fazer o meu melhor, além dos inúmeros conselhos que me permitiram crescer pessoalmente e profissionalmente, a você o meu sincero obrigada! Agradeço também a Prof. Thadia Turon, com quem aprendi muito e foi um elo para este novo trabalho.

Ao meu parceiro de projeto Leo que caminhou comigo desde o início, e a todos os alunos de iniciação científica que passaram por esse trabalho e contribuíram de alguma forma para que tudo desse certo: Thayane Lemos, Marcelo Guzzon, Luana Palmieri e Matheus Rodrigues, vocês foram fundamentais.

Aos meus amigos de turma do mestrado que dividiram comigo todas as etapas dessa aventura, desde disciplinas até apresentações, compartilharam todas as alegrias e também as angústias de se concluir uma pós graduação.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRRJ, assim como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -CAPES, pelo financiamento da bolsa de mestrado.

Termino agradecendo aos pescadores da Baía de Guanabara que tanto se esforçam para manter a atividade pesqueira do local, em especial ao “Seu Drico”, simpático pescador de Suruí que me cedeu gentilmente grande parte das amostras utilizadas neste trabalho.

RESUMO

FERREIRA, Verona Borges. **Pesticidas Organoclorados (OCPs) em peixes comerciais capturados na Baía de Guanabara do estado do Rio de Janeiro, Brasil.** 2017. 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

O Brasil está entre os maiores produtores mundiais de pescado, sendo o estado do Rio de Janeiro um dos principais responsáveis por essa produção. Além disso, existe um aumento substancial do consumo de peixes, que está associado à suas propriedades nutricionais e funcionais, como o seu excelente perfil lipídico. As bacias hidrográficas do Rio de Janeiro sofrem hoje os impactos do uso excessivo de substâncias tóxicas, como os Pesticidas Organoclorados (OCPs), que devido à característica lipofílica, tendem a se acumular no tecido adiposo de organismos aquáticos, o que pode representar um risco a saúde de quem consome pescado oriundos de ambientes contaminados. Por sua vez, a exposição humana a estes poluentes está altamente relacionada a problemas de saúde, tais como o surgimento de câncer, problemas de imunidade e interferências endócrinas. Desta forma, o presente estudo tem por objetivo investigar a ocorrência de OCPs em amostras de sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*), corvina (*Micropogonias furnieri*) e tainha (*Mugil liza*) capturados na Baía de Guanabara, localizada no estado do Rio de Janeiro, assim como estimar a ingestão de OCPs por meio do consumo de pescado. As análises foram realizadas no Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca da UFRJ, através de sua extração, purificação e posterior injeção em um sistema de Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massa por ionização química negativa (CG/EM/NCI) para determinar as concentrações de OCPs. Para estimar a ingestão desses compostos tóxicos foram utilizados os dados de contaminação das amostras, consumo do pescado pela população brasileira, assim como os dados de Ingestão Diária Aceitável (IDA) para cada contaminante. Todas as amostras investigadas estavam contaminadas com pelo menos um OCP, o Metoxicloro foi o pesticida encontrado em maior concentração nas três espécies estudadas e houve diferença significativa entre as espécies em relação a concentração de *o,p'*-DDD e *o,p'*-DDT, estes metabólitos do DDT foram encontrados em maior concentração nas amostras de sardinha-verdadeira em relação as amostras de corvina e tainha, entretanto não houve diferença significativa entre as espécies em relação ao Σ OCP. Ficou evidenciada a maior proporção do DDE entre os metabólitos de DDT, não sugerindo o uso recente deste pesticida, e do isômero γ -HCH entre os demais isômeros de HCH, evidenciando a contaminação pelo uso de Lindano em relação ao HCH técnico. Não houve diferença significativa entre a contaminação das três espécies com base nos diferentes pontos de coleta, demonstrando que a localidade de aquisição do pescado não influenciou no teor dessas substâncias, uma vez que estas espécies ao longo de seu ciclo de vida percorrem grandes distâncias pela costa brasileira. Nenhuma amostra excedeu os limites máximos de resíduo estipulados para esses contaminantes tanto a nível de regulamentação nacional quanto internacional. Com base nos dados de estimativa de ingestão nenhuma espécie excedeu o parâmetro toxicológico de segurança, sendo assim, as três espécies estudadas são consideradas seguras para o consumo humano em relação a exposição a OCPs.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos persistentes; Pescado; Bacia hidrográfica

ABSTRACT

FERREIRA, Verona Borges. **Organochlorine Pesticides (OCPs) in commercial fish from Guanabara Bay of Rio de Janeiro State, Brazil**. 2017. 57 p. Dissertation (Master in Food Science and Tecnology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Brazil is among the world's largest fish producers, and the state of Rio de Janeiro is one of the main responsible for this production. In addition, there is a substantial increase in fish consumption which is associated to its functional and nutritional properties, such as its lipid profile. Today the hydrographic bays of Rio de Janeiro suffer the impacts of excessive use of toxic substances, such as Organochlorine Pesticides (OCPs), which has a characteristic lipophilicity and tend to accumulate in adipose tissue of organisms. As a consequence, this may pose risk to consumers of fish from polluted environments. The human exposure to these pollutants is highly related to health problems, such as cancer, immunity diseases and endocrine disruptions. Thus, the present study aims at investigating the occurrence of OCPs in sardine (*Sardinella brasiliensis*), whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) and mullet (*Mugil liza*) from Guanabara Bay, located in the state of Rio de Janeiro, and also to estimate the OCPs intake through fish consumption. The analyses were carried out at the Laboratory of de Radioisotopes Eduardo Penna Franca at UFRJ. The analitical steps included Soxhlet extration, purification and subsequent injection in a Gas Chromatography system coupled to a Mass Spectrometer on Negative Chemical Ionization mode (GC/MS/ENCI) to determine the OCPs concentrations. The estimative of the toxic compound intake was performed based on the obtained data for OCP in fish samples, the fish intake of the brazilian population, and available data of Acceptable Daily Intake (ADI) for each investigated pesticide. All samples had at least one OCP. Metoxichlor had the highest concentration for the three studied species. There was significant difference between the species concerning the concentration of *o,p'*-DDD and *o,p'*-DDT. These DDT metabolites were found at higher concentration in sardine samples in comparison to croaker and mullet ones. However, there was no significant difference between the species in relation to Σ OCP. It was evidenced the greater proportion of DDE among the DDT metabolites which suggests the past use of this pesticide. Results for γ -HCH isomer indicate the contamination by the use of Lindane instead of the technical HCH mixture. There was no significant difference among the contamination of the three studied species in regard to sample's acquisition locations, showing that the locality does not influence the content of OCPs in fish, probably due the species behavior which travel big distances along the brazilian coast throughout their life cycle. No sample exceeded the maximum residue limit stipulated for OCPs at both national or international level. Based on the estimated intake data no species exceeded the toxicological safety parameter. Thus, the three studied fish species can be considered safe for human consumption in regard to OCPs exposure.

Key-words: Persistent organic pollutants; Fish; Hydrographic basin

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

ABRASCO – Associação Brasileira de Saúde Coletiva
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CR – Comprimento Real
CT – Comprimento Total
DDD – Dicloro-difenil-dicloroetano
DDE – Dicloro-difenil-dicloroetileno
DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano
DHA – Ácido docosahexanóico
EDI – Estimativa Diária de Ingestão
EFSA – *European Food Safety Authority*
EPA – Ácido eicosapentanóico
FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*
FDA – *Food and Drug Administration*
FIPERJ – Fundação Instituto de Pesca do Estado do Rio de Janeiro
HCB - Hexaclorobenzeno
HCH - Hexaclorociclohexano
IARC – *International Agency for Research on Cancer*
IBCCF – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA – Ingestão Diária Aceitável
IPCS – *International Programme on Chemical Safety*
JMPR – *Joint Meeting on Pesticide Residues*
LD – Limite de Detecção
LMR – Limite Máximo de Resíduo
LQ – Limite de Quantificação
LREPF – Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OCP – Pesticida Organoclorado
OMS – Organização Mundial da Saúde
p.u. – Peso Úmido
PARA – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxico em Alimentos
PCB – Bifenilas Policloradas
PCDD – Dibenzeno-p-dioxinas Policloradas
PCDF – Dibenzofuranos Policlorados
PCRPP – Programa de Controle de Resíduos em Pescado
PNCRC – Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
PNS – Pesquisa Nacional de Saúde
POF – Pesquisa de Orçamento Familiar
POP – Poluente Orgânico Persistente
PUFAs – Ácidos Graxos Poliinsaturados
TCMX – Tetracloro-m-xileno
UNEP – *United Nations Environmental Programme*
WHO – *World Health Organization*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção de pescado (toneladas) da pesca extrativa marinha nos anos de 2009, 2010 e 2011.....	6
Tabela 2. Relação de substâncias adicionadas a lista de Poluentes Orgânicos Persistentes nos anos de 2001, 2009 e 2011.....	10
Tabela 3. Amostragem por ponto de coleta de pescado.....	21
Tabela 4. Tempo de retenção, íon primário e secundário de identificação dos OCPs investigados	24
Tabela 5. Comparação entre as espécies quanto ao percentual de lipídios (% Lip), Comprimento Total (CT) e Comprimento Real (CR) em centímetros, e valor de P utilizando teste de <i>Kruskal Wallis</i> e posterior Teste de <i>Dunn</i>	27
Tabela 6. Valores médios de percentual de umidade \pm DP das espécies estudadas	28
Tabela 7. Comparação das médias \pm DP da concentração dos pesticidas organoclorados (ng/g p.u.) nas amostras de sardinha, corvina e tainha e valor de P utilizando teste de <i>Kruskal Wallis</i> e posterior Teste de <i>Dunn</i>	29
Tabela 8. Recuperação média \pm DP dos padrões de PCB 103 e PCB 198 nas amostras de pescado analisado para cada espécie	30
Tabela 9. Comparação entre as médias \pm DP do Σ OCP entre as três localidades de coleta das amostras, utilizando teste de <i>Kruskal Wallis</i> e posterior Teste de <i>Dunn</i> com $p < 0,05$	38
Tabela 10. Limites máximos de OCPs estabelecidos pelas agências reguladoras brasileira e americana para amostras de pescado em ng/g p.u.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem da Baía de Guanabara e localização das comunidades pesqueiras, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Z-8 em rosa, Z-9 em azul, Z-10 em verde, Z-11 em amarelo e Z-12 em preto.....	5
Figura 2. Sardinha-verdadeira.....	7
Figura 3. Corvina.....	8
Figura 4. Tainha.....	8
Figura 5. Estrutura química dos principais pesticidas organoclorados.....	12
Figura 6. Localização dos três pontos de coleta na Baía de Guanabara.....	20
Figura 7. Fluxograma de análise de OCPs em peixes.....	22
Figura 8. Gráfico de Box plot referente ao percentual de lipídios entre as três espécies estudadas.....	28
Figura 9. Frequência dos OCPs nas amostras de Sardinha, Corvina e Tainha.....	32
Figura 10. Distribuição dos Metabólitos de DDT nas amostras de músculo das 3 espécies estudadas.....	35
Figura 11. Distribuição dos Isômeros de HCH nas amostras de músculo das 3 espécies estudadas.....	37
Figura 12. Distribuição dos Isômeros de Clordano nas amostras de músculo das 3 espécies estudadas.....	38

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1 Pesca no Estado do Rio de Janeiro	4
3.2 Principais espécies de pescado capturados no Rio de Janeiro	6
3.3 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e Pesticidas Organoclorados (OCPs)	9
3.4 Consumo de peixes, benefícios nutricionais e risco associado	17
4. Material e Métodos	20
4.1 Área de estudo	20
4.2 Coleta e preparo da amostra.....	21
4.3 Análise de Pesticidas Organoclorados (OCPs)	21
4.3.1 Controle de qualidade analítica	25
4.4 Quantificação do teor lipídico	25
4.5 Estimativa de ingestão de OCPs decorrente do consumo de pescados	25
4.6 Análise dos dados	26
5. Resultados e Discussão	27
5.1 Caracterização das amostras	27
5.2 Concentração de OCPs em pescados	29
5.3 Estimativa de ingestão de OCPs decorrente do consumo de pescados	41
6. Conclusões	44
7. Referências Bibliográficas	45

1. INTRODUÇÃO

A pesca é uma atividade de suma importância para o Brasil por sua vasta extensão litorânea e relevância econômica. O país está entre os 30 maiores produtores mundiais de pescado, ocupando a 19ª posição no último ranking divulgado, referente a produção do ano de 2010. A região sudeste contribui com 15,8% do total da produção nacional, o que equivale a mais de 226 mil toneladas de peixe. O Estado do Rio de Janeiro, que já ocupou o primeiro lugar na produção de pesca extrativa marinha brasileira, em 2011 localizou-se em terceiro lugar, atrás apenas dos Estados de Santa Catarina e Pará, com mais de 78 mil toneladas de pescado produzidas registrando um acréscimo de aproximadamente 45,0% em relação ao ano de 2010, segundo dados publicados pelo último Boletim de Produção Nacional de Pescado referente ao ano de 2011 (BRASIL, 2013).

O consumo médio anual de peixes no Brasil é de cerca de 10 kg/pessoa/ano, segundo os dados da Pesquisa de Orçamento Familiar (POF) de 2008-2009 (BRASIL, 2011), considerado inferior quando comparado ao consumo recomendado pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), que é de 12 kg/pessoa/ano (FAO, 2007). Porém, estimativas do consumo aparente *per capita* realizado pelo 1º Anuário da Pesca e Aquicultura do Brasil mostram um aumento da ingestão de 9,03 kg/pessoa/ano em 2009 para 11,17 kg/pessoa/ano em 2011 (BRASIL, 2014). Esses dados variam de acordo com as regiões, segundo dados na Pesquisa Nacional de Saúde (PNS), a proporção de pessoas acima de 18 anos de idade que consomem peixe pelo menos um dia por semana é de 54,6% para o Brasil, sendo a Região Norte e a Sul as que apresentam a maior e a menor proporção, respectivamente, com 77,2% e 42,9% (BRASIL, 2014). Com isso, o consumo de peixe tem sido consideravelmente promovido no Brasil com base em suas propriedades nutricionais e funcionais, por ser fonte de proteínas de alto valor biológico, da elevada quantidade de vitaminas lipossolúveis, como a vitamina D e hidrossolúveis, como as vitaminas do complexo B, fósforo, ferro, cobre, selênio, bem como ácidos graxos poli-insaturados ômega-3, EPA (ácido eicosapentaenoico) e DHA (ácido docosahexaenoico), reconhecido pelo seu potencial anti-inflamatório e efeito cardioprotetor (ENDO; ARITA, 2016). Entre as principais espécies de peixe capturadas e disponíveis para consumo na Região Sudeste encontram-se a Sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*, Steidachner, 1879), Corvina (*Micropogonias furnieri*, Desmarest, 1823) e Tainha (*Mugil liza*, Valenciennes, 1836) (BRASIL, 2014).

Com o crescimento populacional e o incremento da atividade industrial, a demanda pelo uso de substâncias químicas que aperfeiçoassem a produção de alimentos aumentou

(BAIRD; CANN, 2011). O Estado do Rio de Janeiro sofre hoje os impactos do uso excessivo dessas substâncias tóxicas, muitas vezes empregadas no campo, que por consequência de sua elevada volatilidade são transportadas por longas distâncias, permitindo sua presença em lugares onde nunca foram aplicados de forma intensiva, além do despejo irregular de resíduos sólidos domésticos, comerciais e industriais (BAIRD; CANN, 2011). Elevados níveis de contaminantes presentes nas baías pesqueiras no estado do Rio de Janeiro podem afetar a fauna, a qualidade da água e do pescado. Dentre os contaminantes pode-se destacar a presença de poluentes orgânicos persistentes (POPs), que são substâncias lipofílicas e por tal motivo tendem a acumular-se na cadeia alimentar (UNEP, 2010). Grande parte destes contaminantes já possuem seu uso banido, porém são ilegalmente despejados em aterros, o que representa uma fonte potencial de contaminação de bacias hidrográficas e áreas costeiras (GALVÃO *et al.*, 2012).

Assim, o pescado dessas áreas podem indicar a exposição da população a estes contaminantes e contribuir para a avaliação do nível de contaminação destes ambientes. Portanto, apesar de seu valor nutricional, o consumo de peixe pode expor os consumidores a compostos tóxicos, representando uma das principais fontes de exposição humana a estes poluentes, altamente relacionados à problemas de saúde, tais como câncer e interferências endócrinas (ANDROUTSOPOULOS *et al.*, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral do presente estudo foi investigar a ocorrência de pesticidas organoclorados em peixes comerciais da Baía de Guanabara no Estado do Rio de Janeiro, Brasil.

2.2. Objetivos específicos

- Comparar os níveis de pesticidas organoclorados entre as espécies de pescado de sardinha-verdadeira, corvina e tainha oriundos da Baía de Guanabara;
- Investigar os pesticidas mais frequentes nas três espécies de pescado alvo de estudo;
- Avaliar a diferença de contaminação entre os três pontos de coleta: Gradim, Barreto e Suruí;
- Estimar a ingestão de pesticidas organoclorados por meio do consumo de pescado pela população brasileira e do Estado do Rio de Janeiro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pesca no Estado do Rio de Janeiro

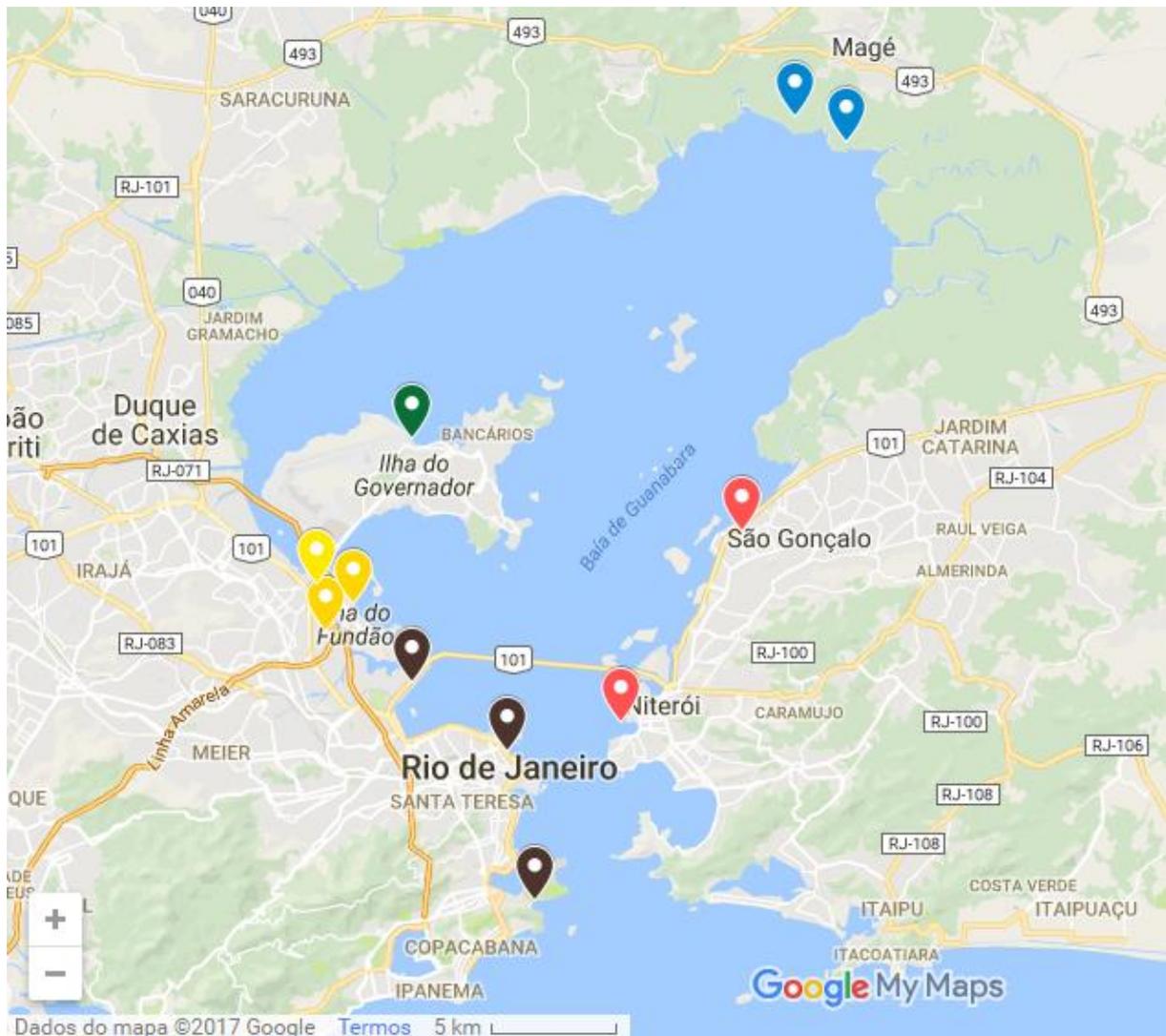
A região Sudeste é caracterizada por uma pesca de elevada diversidade e, segundo dados do extinto Ministério da Pesca e Aquicultura, a região ocupa a terceira posição na produção de pescado marinho e estuarino do país, sendo o estado do Rio de Janeiro apontado como o terceiro maior produtor nacional, com 79 mil toneladas de pescado produzidos (BRASIL, 2013).

O Estado do Rio de Janeiro possui um histórico de alta produção referente à pesca extrativa do Brasil (BRASIL, 2014). Em 2014, 23.689 desembarques foram monitorados pela Fundação de Pesca do Estado do Rio de Janeiro (FIPERJ), e os resultados deste monitoramento mostram que o município de Angra dos Reis se apresentou como o maior porto de desembarque de pescado fluminense, seguido de Niterói, São Gonçalo e Cabo Frio. Esses portos são utilizados por embarcações de pequena a grande escala. Os municípios monitorados contrastam com os demais por suas embarcações serem principalmente de pequena escala. Além disso, deve-se levar em consideração que vários municípios não foram monitorados durante o ano inteiro (BRASIL, 2014).

Além da pesca em alto mar, no Rio de Janeiro a Baía de Guanabara se destaca na produção pesqueira, onde se encontram os municípios de Niterói e São Gonçalo. Na Região Metropolitana, a partir da desativação do Terminal Pesqueiro da Praça XV, em 1991, estima-se que exista mais de 40 pontos de desembarque no entorno da Baía de Guanabara, o que também dificulta a obtenção de dados de produção (BRASIL, 2014).

A baía de Guanabara está localizada no estado do Rio de Janeiro e é a segunda maior baía do Brasil. Em seu entorno se desenvolveram os grandes municípios do Estado do Rio de Janeiro, que constituem hoje a área determinada “Grande Rio”. Apesar de localizada junto à essa região altamente urbana e do seu histórico de degradação, a baía de Guanabara já foi um local de alta produtividade pesqueira para a região metropolitana do Rio e ainda é um ambiente com bastante diversidade ecológica que abriga centenas de espécies botânicas, zoológicas e ictiológicas que a usam para se alimentar e para se reproduzir (BARROSO; WIEFELS, 2010). Em relação a pesca artesanal existem atualmente na Baía 5 núcleos ou comunidades pesqueiras demarcadas institucionalmente pela Federação Instituto de Pesca do Estado do Rio de Janeiro (FIPERJ), são eles: Z-8 (Niterói e São Gonçalo), Z-9 (Magé e Guapimirim), Z-10 (Ilha do Governador), Z-11 (Bonsucesso, Ramos e Ilha do Fundão) e Z-12 (Caju, Centro e Urca) (Fig. 1).

Figura 1: Imagem da Baía de Guanabara e localização das comunidades pesqueiras, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Z-8 em rosa, Z-9 em azul, Z-10 em verde, Z-11 em amarelo e Z-12 em



preto. Fonte: Google Maps.

Contudo, a baía recebe uma quantidade considerável de contaminantes introduzidos à partir de efluentes de esgoto doméstico e industriais não tratados, escoamento urbano e agrícola, precipitação atmosférica, além das entradas combinadas dos rios, o que a torna um dos ambientes costeiros mais poluídos do litoral brasileiro (FONSECA *et al.*, 2013). Acidentes como o de derramamento de milhões de litros de óleo de um ducto da Petrobrás no ano 2000 resultou no acúmulo de matéria orgânica no local, contribuindo com a contaminação, que conseqüentemente modifica a qualidade da água e afeta a fauna local com conseqüente comprometimento da atividade pesqueira (BARROSO; WIEFELS, 2010). Atualmente, apenas 12% da Baía de Guanabara é própria para a pesca, cenário que reflete

uma diminuição gradativa da produtividade da Baía e também da quantidade de pescadores. Apesar da degradação a Baía de Guanabara ainda representa expressiva parte na produtividade do pescado consumido no Rio de Janeiro (IBASE, 2014). Um estudo desenvolvido nas baías de Ilha Grande, Guanabara e Sepetiba, revelou a presença de pesticidas organoclorados em maior proporção em amostras de mexilhão, sólidos suspensos e sedimento na baía de Guanabara em relação as demais baías avaliadas, corroborando com a idéia de que a baía de Guanabara apresenta elevados níveis de contaminação (GALVAO *et al.*, 2014).

3.2 Principais Espécies de Pescado Capturados no Rio de Janeiro

Entre as espécies de peixes mais capturadas, a sardinha-verdadeira foi a que apresentou o maior volume de desembarque, com cerca de 75 mil toneladas em 2011, resultando em um acréscimo de aproximadamente 21% em relação ao ano anterior (Tabela 1). Uma análise mais específica da produção pesqueira revela que a sardinha-verdadeira é o principal recurso desembarcado no estado do Rio de Janeiro, representando mais de 61% da produção estadual (BRASIL, 2014). A segunda espécie mais capturada foi a corvina, com mais de 43 mil toneladas. A tainha apresentou um aumento no volume de desembarque em relação ao ano de 2010, totalizando 18 mil toneladas desembarcadas em 2011 (BRASIL, 2013).

Tabela 1: Produção de pescado (toneladas) da pesca extrativa marinha nos anos de 2009, 2010 e 2011.

Espécie	2009	2010	2011
Corvina	45.750,2	43.191,3	43.369,7
Sardinha-verdadeira	83.286,5	62.133,9	75.122,5
Tainha	18.918,6	17.866,1	18.045,9

Fonte: Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura (BRASIL, 2013).

Sardinha-verdadeira

A sardinha-verdadeira (Fig. 2) é uma espécie pelágica, costeira e pode ser encontrada ao longo da plataforma continental do sudeste do Brasil, que compreende a área entre os estados do Rio de Janeiro e Santa Catarina. Esta espécie apresenta um ciclo de vida curto, atingindo em média três anos, com características de crescimento rápido, alta taxa de fecundidade e mortalidade. Elas migram da região marinha para regiões estuarinas para se alimentar e se reproduzir, apresentam alimentação onívora, variando anualmente de acordo com a predominância dos alimentos encontrados no zooplâncton e fitoplâncton (BRASIL, 2011). Esta é uma das espécies mais comuns e pescadas na Baía de Guanabara e de Ilha Grande e também uma das mais consumidas (CASTELLO, 2006)

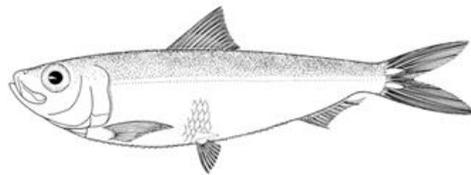


Figura 2: Sardinha-verdadeira

Fonte: FAO Fisheries & Aquaculture, 2016.

Corvina

A corvina (Fig. 3) é uma das espécies mais abundantes nos estuários da América do Sul, pertence a uma espécie costeira, capaz de se adaptar fisiologicamente as condições de salinidade do meio, vivem sobre fundos lodosos e arenosos de águas costeiras e em estuários, onde se alimentam e se reproduzem. É um importante componente da pesca comercial e recreativa no Brasil, Argentina e Uruguai e são espécies altamente adaptadas às regiões estuarinas. Os adultos costumam formar cardumes e os hábitos alimentares variam, indo de moluscos e crustáceos até outros pequenos peixes. Sofrem migração sazonal e é uma espécie de peixe de importante valor econômico, principalmente para os pescadores da Baía de Guanabara e os mercados no Rio de Janeiro (MENDOZA-CARRANZA; VIEIRA, 2007).

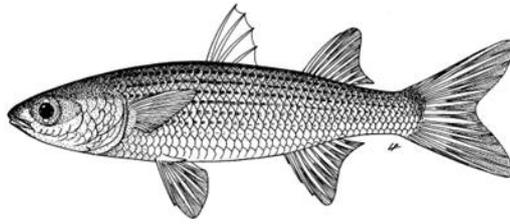


Figura 3: Corvina

Fonte: FAO Fisheries & Aquaculture, 2016.

Tainha

A tainha (Fig. 4) é um peixe característico de águas tropicais e subtropicais do Atlântico Ocidental, sendo encontrada em todo o litoral brasileiro. Trata-se de uma espécie costeira que muitas vezes entra em estuários e rios. Dentre os principais constituintes alimentares da tainha, cerca de 80% são representados por algas, alimentam-se também de larvas, detritos e outros peixes. Podem atingir cerca de 1 metro de comprimento e seu peso pode chegar a 6 kg (CARVALHO, 2008). É uma espécie formadora de cardumes, principalmente durante o período reprodutivo, quando visitam as regiões estuarinas para realizar a desova em diferentes épocas do ano (VIEIRA, 2007). Assim como a corvina, representa uma importante fonte de alimentos para o homem, participando significativamente do mercado consumidor fluminense (BRASIL, 2013).

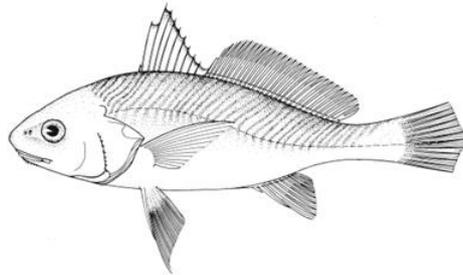


Figura 4: Tainha

Fonte: FAO Fisheries & Aquaculture, 2016.

3.3 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e Pesticidas Organoclorados (OCPs)

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são compostos químicos orgânicos que apresentam propriedades físicas e químicas em comum e quando liberados no ambiente são altamente resistentes a degradação por meios biológicos, químicos ou fotolíticos. Essas substâncias, como os pesticidas ou produtos químicos industriais e subprodutos industriais, são produzidas e introduzidas intencionalmente ou inadvertidamente no meio ambiente pela ação humana (UNEP, 2010).

Em 2001, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, que foi assinada na Suécia, onde o Brasil é um dos países signatários, estabeleceu um tratado internacional com objetivo de proteger o ser humano e o meio ambiente dos POPs por meio da eliminação, restrição ou redução de sua produção ou aplicação no ambiente por parte dos países participantes. Nesta ocasião foram considerados 12 poluentes, chamados “dúzia suja”, dentre estes alguns pesticidas organoclorados. No ano de 2009 foram adicionados 9 novos poluentes à lista, e no ano de 2011 foi acrescentado mais um poluente à lista, o endosulfan, totalizando 22 poluentes listados (Tabela 2) (UNEP, 2010; BRASIL, 2011). Este foi um marco importante, uma vez que esses compostos apresentam a capacidade de causarem efeitos comprovadamente adversos à saúde humana, tais como alterações endócrinas e reprodutivas, danos ao sistema nervoso e indução de alguns tipos de câncer (ANDROUTSOPOULOS *et al.*, 2013; MREMA *et al.*, 2013).

Tabela 2: Relação de substâncias adicionadas a lista de Poluentes Orgânicos Persistentes nos anos de 2001, 2009 e 2011.

Poluentes Orgânicos Persistentes		
2001	2009	2011
Aldrin*	α -Hexaclorociclohexano (α -HCH)*	Endosulfan*
Clordano*	β -Hexaclorociclohexano (β -HCH)*	
Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT)*	Clordecona*	
Dieldrin*	Hexabromobifenil	
Endrin*	Éter Hexabromodifenílico e éter heptabromodifenílico	
Heptacloro*	Lindano*	
Hexaclorobenzeno (HCB)*	Pentaclorobenzeno*	
Mirex*	Ácido perfluorooctano sulfônico, seus sais e fluoreto de perfluorooctano	
Toxafeno*	Éter Tetrabromodifenílico e éter pentabromodifenílico	
Bifenilas Policloradas (PCB)		
Dibenzeno- <i>p</i> -dioxinas		
Policloradas (PCDD)		
Dibenzenofuranos		
Policlorados (PCDF)		

*Pesticidas.

Estes compostos também são caracterizados por sua semi-volatilidade, o que contribui para o seu transporte por longas distâncias no planeta, permitindo sua presença em lugares onde nunca foram aplicados de forma intensiva. Isso ocorre por um processo de fracionamento ou destilação global dos POPs, esses compostos tem sua evaporação favorecida em regiões tropicais ou subtropicais e podem ser carregados através do transporte atmosférico até regiões mais frias, onde as temperaturas mais baixas promovem sua

condensação e deposição. Por outro lado, acredita-se que nessas regiões frias a degradação dessas substâncias ocorre de forma mais lenta devido a baixa temperatura, o que favorece a presença e o consequente aumento da concentração desses poluentes nas regiões do Ártico e na Antártica (BAIRD; CANN, 2011; BOOTH *et al.*, 2013; UNEP, 2010).

Dentre as características que lhes conferem um alto poder de persistência no meio ambiente pode se destacar o seu longo período de meia vida, que associado à baixa solubilidade em água e alta solubilidade em lipídios facilitam a sua acumulação em organismos vivos, principalmente no tecido adiposo, contribuindo significativamente para este processo conhecido como bioacumulação, onde a substância acumula ao longo do tempo de vida do organismo, além de biomagnificar ao longo da teia trófica, quando a substância aumenta de concentração à medida em que se eleva o nível trófico, sendo altamente prejudicial para os predadores de topo de cadeia, como o ser humano. Desta forma, a principal fonte de contaminação do homem por POPs é através do consumo de pescado (UNEP, 2010; BAIRD; CANN, 2011).

Os pesticidas organoclorados (OCPs) são uma classe heterogênea de POPs, constituídos principalmente por carbono, hidrogênio e átomos de cloro em suas moléculas. Eles apresentam as mesmas características dos POPs, como estabilidade, persistência ambiental, semi-volatilidade, elevada lipossolubilidade e capacidade de bioacumular em organismos vivos, desta forma também caracterizam um perigo a saúde humana. Essas substâncias foram introduzidas nas décadas de 40 e 50 após a Segunda Guerra Mundial, e foram amplamente utilizadas na agricultura e na saúde pública no combate a malária e na prevenção de epidemias de tifo transmitidas por piolhos (BAIRD; CANN, 2011; MREMA *et al.*, 2013; ABRASCO, 2015).

Devido à sua elevada estabilidade, estes compostos podem ser parcialmente degradados e dar origem a metabólitos ainda mais tóxicos que a substância inicial. Dentre os OCPs pode-se destacar o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) e seus metabólitos, hexaclorobenzeno (HCB), hexaclorociclohexano (HCH) e seus isômeros, ciclodienos (aldrin, dieldrin, heptacloro, clordano e endosulfan) e mirex (Fig. 5).

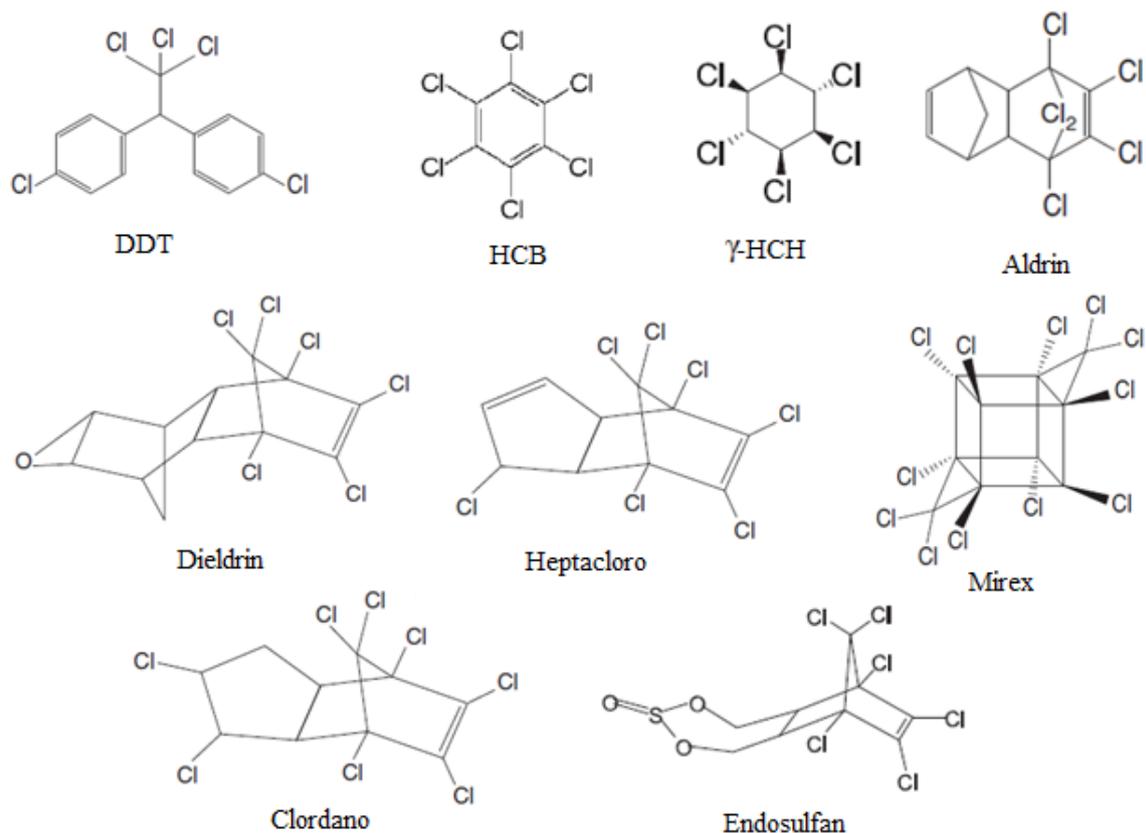


Figura 5: Estrutura química dos principais pesticidas organoclorados.

Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT)

O DDT foi sintetizado pela primeira vez por Zeidler em 1874, porém sua propriedade inseticida só foi descoberta em 1940 por Paul Mueller. Após a sua introdução durante a Segunda Guerra Mundial, este composto foi utilizado em excesso nos anos de 50 e 60, constituindo um dos compostos organoclorados mais empregados no mundo. Este inseticida foi pulverizado na pele da população para prevenir epidemias de tifo, que causavam alta mortalidade durante a guerra e também para eliminar o mosquito vetor da malária em várias partes do mundo, além de seu uso para o controle de pragas da agricultura (ALMEIDA *et al.*, 2007; BAIRD; CANN, 2011; JARMAN; BALLSCHMITER, 2012). No ano de 1962, o DDT foi chamado de “exilir da morte” por Rachel Carson em seu livro *Silent Spring* (Primavera Silenciosa), onde a mesma relatou os efeitos ambientais como o enfraquecimento da casca de ovos de algumas espécies de pássaros provocado pela contaminação por DDT e seus metabólitos (BAIRD; CANN, 2011; JARMAN; BALLSCHMITER, 2012).

O DDT pode ser degradado lentamente no ambiente sob condições alcalinas e metabolizado por insetos resistentes, dando origem ao seu principal metabólito, o dicloro-

difenil-dicloroetano (DDE), este por sua vez não apresenta propriedades inseticidas, porém seu tempo de meia-vida é maior que o da molécula de DDT e, portanto, permanece no organismo associado ao conteúdo adiposo por um longo período. Outro metabólito da molécula do DDT formado por degradação ambiental é o dicloro-difenil-dicloroetano (DDD), este possui a mesma toxicidade para insetos que o DDT e também foi proibido pela elevada capacidade de bioacumulação (ALMEIDA *et al.*, 2007; BAIRD; CANN, 2011). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) da Organização Mundial da Saúde (OMS) dedicada às pesquisas sobre câncer classifica o DDT no grupo 2A, ou seja, grupo de substâncias provavelmente cancerígenas para humanos (IARC, 2015).

No Brasil, o DDT foi amplamente empregado desde 1945, principalmente na agricultura e no controle de vetores. Enfrentou suas primeiras medidas restritivas na década de 70, com a desautorização de sua fabricação e comercialização para o uso em ectoparasitas de animais domésticos. Porém, os produtos indicados como repelentes de uso tópico e larvicidas foram isentos. Apenas em 1985 foi proibido em todo território nacional o emprego de inseticidas organoclorados, incluindo o DDT, seu uso foi permitido apenas em campanhas de saúde pública como no combate a vetores de agentes etiológicos até o ano de 1997 onde teve restrição de uso também neste propósito. No ano de 2009, o DDT teve seu banimento definitivo com a proibição de sua fabricação, importação e exportação, estocagem, comercialização e uso em todo território nacional (TORRES *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2011).

Atualmente, uma das possíveis novas fontes de DDT para o meio ambiente é a produção do acaricida dicofol, o qual pode conter DDT como impureza, ou no controle de vetores de doenças de importância para a saúde pública (ALMEIDA *et al.*, 2007; BAIRD; CANN 2011).

Hexaclorobenzeno (HCB)

O HCB foi amplamente empregado após a Segunda Guerra Mundial como fungicida na agricultura, principalmente para culturas de cereais. Ele também é formado como subproduto durante a síntese de outros compostos organoclorados (BAIRD; CANN, 2011). Apresenta elevada estabilidade, persistência no ambiente e tendência a bioacumular, desta forma, mesmo após a proibição de seu emprego o mesmo permanece como contaminante ambiental (AYLWARD *et al.*, 2010; BAIRD; CANN, 2011). Para a IARC o HCB é classificado como grupo 2B, ou seja, possivelmente cancerígeno para humanos (IARC, 2015).

Hexaclorociclohexano (HCH)

O HCH é uma molécula cuja conformação espacial permite a presença de isômeros, sendo o mais comum deles o gama (γ), conhecido comercialmente como lindano, este é o único isômero com propriedade inseticida, estando presente em cerca de 95 a 99% da formulação. Esse composto foi extensivamente empregado na agricultura para o combate a pragas, controle de mosquitos e tratamento de parasitas humanos, como piolhos (ALMEIDA *et al.*, 2007; BAIRD; CANN, 2011; FERREIRA *et al.*, 2011). A IARC enquadra o lindano no grupo 1, ou seja, essa substância é considerada cancerígena para humanos (IARC, 2015), existem evidências suficientes que comprovam o efeito carcinogênico em modelos animais, aumentando de forma consistente a incidência de tumores hepáticos benignos e malignos, além de fortes evidências de que o lindano provoca efeitos imunossupressores em humanos (LOOMIS *et al.*, 2015).

No ano de 1955, foi desativada uma fábrica de HCH situada na localidade de Pilar, Distrito de Campos Elíseos, Município de Duque de Caxias, na Baixada Fluminense, estado do Rio de Janeiro. Parte da sua produção e de seus rejeitos, e muitas toneladas desta mistura foram abandonadas no local. A ação dos ventos, chuvas e a movimentação de aproximadamente mil pessoas que lá residem, provocaram a disseminação deste agente. Amostras de sangue coletadas em moradores da área mostraram elevados níveis de contaminação humana pelo isômero β . Amostras de solo e de pasto do local, coletadas em distâncias inferiores a 100m das ruínas da antiga fábrica, apresentaram concentrações dos isômeros do HCH de milhares de partes por bilhão (ppb), evidenciando alta poluição ambiental (BRASIL, 2006; SILVA, 2009).

Ciclodienos

Os principais pesticidas desta classe são o aldrin, dieldrin, clordano, heptacloro e endosulfan. O aldrin e dieldrin foram extensamente utilizados nas décadas de 50 a 70 como inseticida em várias culturas, principalmente de algodão e milho, também foram empregados para combater insetos no solo e tiveram seu uso em construções no combate a cupins. Estes inseticidas foram banidos devido à sua elevada persistência ambiental, sendo o aldrin rapidamente convertido em dieldrin no ambiente. Devido às suas propriedades físico-químicas, o dieldrin é mais resistente à biotransformação e à degradação que o aldrin, apresentando características de bioacumulação em organismos vivos e biomagnificação ao longo da teia trófica (CETESB, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2007; BAIRD; CANN, 2011).

Apesar do elevado número de estudos relacionados à toxicidade hepática destes compostos em animais (CETESB, 2008), a IARC classifica o aldrin e dieldrin no grupo 3, ou seja, não são classificados como cancerígenos para humanos (IARC, 2015).

O clordano é um inseticida de amplo espectro, foi usado em diversas culturas agrícolas e também no combate a cupins, em sua formulação se inclui o heptacloro. A exposição contínua à baixas concentrações e a longo prazo desse composto está relacionada a sinais e sintomas neurológicos (CETESB, 2012). Sua classificação de acordo com a IARC é de possível cancerígeno a humanos, grupo 2B (IARC, 2015).

O heptacloro foi amplamente empregado na agricultura, principalmente na produção de milho, também teve seu uso domiciliar no combate a insetos. No ambiente ele é facilmente metabolizado, dando origem ao heptacloro epóxido, que é mais estável que a molécula inicial e desta forma é mais facilmente encontrada no ambiente (ALMEIDA *et al.*, 2007). Assim como a maioria dos OCPs, a principal fonte de exposição a este pesticida é via alimentação, pelo consumo de peixes, produtos lácteos e carnes gordas proveniente de animais expostos à esta substância (ATSDR, 2005; ALMEIDA *et al.*, 2007). Como o clordano, também está classificado pela IARC como possível cancerígeno para humanos, grupo 2B (IARC, 2015).

O endosulfan é um inseticida e acaricida muito usado na agricultura, tem sua persistência ambiental e capacidade de bioacumular menor em comparação aos outros ciclodienos e por isso é considerado um inseticida razoavelmente persistente, pois sua meia-vida varia de alguns meses a mais de dois anos no solo e de um a seis meses na água. O endosulfan é tóxico para quase todos os organismos, esse OCP é rapidamente metabolizado, e um dos seus metabólitos, o endosulfan sulfato, é mais persistente que o composto inicial (ALMEIDA *et al.*, 2007; BAIRD; CANN, 2011; ABRASCO, 2015).

A proibição do endosulfan no Brasil ocorreu mediante a um procedimento denominado banimento faseado, que culminou na interdição de sua importação em 2011 e de sua fabricação em território nacional a partir de julho de 2012, o término de sua comercialização e uso aconteceu a partir de julho de 2013 (ABRASCO, 2015). Antes de sua proibição, o derramamento de oito mil litros de endosulfan no rio Paraíba do Sul, localizado no município de Resende (RJ), provocou a morte de milhares de toneladas de peixes no ano de 2009. Este rio cruza pelo menos 37 municípios e se constitui na principal fonte de água potável da Região Metropolitana do estado do Rio de Janeiro (ABRASCO, 2015).

Estudos científicos relacionam a exposição ao endosulfan com o estímulo do Sistema Nervoso Central como a principal característica nos casos de intoxicação aguda, além de estar

associado a efeitos estrogênicos e imunossupressores, deixando sequelas sobre a reprodução, assim como efeitos neurotóxicos e comportamentais (ATSDR, 2015; LEE *et al.*, 2015).

Mirex

O mirex teve seu maior uso na década de 60, é um inseticida que foi usado principalmente no combate a formigas mas também foi vendido como um aditivo para retardantes de chama empregados em materiais naturais e sintéticos (BAIRD; CANN 2011). Este OCP é classificado como grupo 2B pela IARC, ou seja, possivelmente carcinogênico para humanos (IARC, 2015). Um estudo realizado na Espanha onde a exposição pré natal ao mirex e o desempenho escolar de crianças até 4 anos de idade foi avaliada, revelou um impacto negativo significativo no rendimento intelectual oriundo da exposição pré natal a este composto (PUERTAS *et al.*, 2010).

No Brasil, a portaria nº 329/1985 do Ministério da Agricultura proibiu em todo o território nacional, além do uso, a comercialização e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária, (dentre outros: aldrin, HCH, HCB, DDT, lindano, endosulfan e pentaclorofenol) (BRASIL, 1985). Porém, esta mesma Portaria permite exceções para o uso de iscas formicidas à base de aldrin e dodecacloro, o uso de cupinicidas à base de aldrin para atividades de florestamento e reflorestamento, o uso em campanhas de saúde pública de combate a vetores de agentes etiológicos de moléstias e o uso emergencial na agricultura, a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - SNAD/MAPA.

A presença de resíduos de pesticidas organoclorados nas diversas matrizes alimentares pode ser confirmada pelo resultado do último Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxicos (PARA), da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), onde foi detectada concentrações do inseticida endosulfan em amostras de alface, feijão e tomate. É válido ressaltar que seu uso não é permitido em nenhuma dessas culturas, contribuindo assim para os resultados insatisfatórios das análises (BRASIL, 2010).

Estudos que avaliam a exposição dietética a estes contaminantes são de suma importância. Um estudo realizado no Paquistão analisou a presença de OCPs em amostras de grãos de arroz, os resultados revelaram a presença de DDT, HCH e heptacloro, onde o somatório das concentrações destes pesticidas ultrapassou o Limite Máximo de Resíduo (LMR) permitido para a cultura em questão (MUMTAZ *et al.*, 2015). Em outro trabalho realizado com carne bovina (fígado, rins e língua) onde foi observada a presença de OCPs, o

HCH foi o pesticida mais presente nas amostras, com alta contribuição de seu isômero γ , quando avaliado o consumo alimentar dos tecidos estudados, a Estimativa diária de ingestão (EDI) não excedeu a Ingestão diária aceitável (IDA) (MAHMOUD *et al.*, 2016).

Já com base nos resultados encontrados no último Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes de origem animal (PNCRC), referente ao ano de 2014, nenhuma das amostras analisadas de pescado, tanto de captura quanto de cultivo, apresentaram-se como insatisfatórias no que se refere a contaminantes orgânicos, porém, o pescado de captura apresentaram um percentual de 13,79% de amostras fora de conformidade para os resultados de contaminantes inorgânicos (BRASIL, 2015).

3.4 Consumo de peixe, benefícios nutricionais e risco associado

O consumo de pescado no Brasil vem crescendo consideravelmente nos últimos anos segundo dados do extinto MPA (BRASIL, 2012). Este consumo tem sido estimulado no Brasil com base em suas propriedades nutricionais e funcionais, que incluem o consumo de proteínas de alto valor biológico e de ácidos graxos ômega-3, reconhecidos pelo seu efeito anti-inflamatório e cardioprotetor (ENDO; ARITA, 2016). Os consumidores estão cada vez mais conscientes sobre esses efeitos benéficos para a saúde humana, o que também contribui para o aumento contínuo do consumo de pescado (MAZZEO *et al.*, 2008). Além disso, o consumo de peixe tem sido promovido de forma a impulsionar o mercado deste setor no país, agregando ao pescado um papel no setor econômico, já que a cadeia do pescado é bem consolidada e um importante agronegócio brasileiro, contribuindo com um PIB relevante a cada ano e gerando riquezas para o país (BRASIL, 2014). E no que se refere ao consumo deste alimento, a procura pelo consumidor está atrelada a qualidade de vida e saúde, uma vez que se trata de uma importante fonte nutricional (ENDO; ARITA, 2016)

Os efeitos benéficos oriundos do consumo de peixe estão associados à redução do risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares, uma vez que apresentam um alto teor de ácidos graxos polinsaturados (PUFAS), particularmente de ácidos graxos ômega-3, onde se destacam o ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA). Esses ácidos graxos ômega-3 estão relacionados a mecanismos que propõem que a incorporação de EPA e DHA em fosfolipídios de membrana modificam as propriedades da membrana e levam a efeitos benéficos, incluindo a redução da pressão sanguínea, redução dos níveis de triglicerídeos, redução da tendência a formação de trombos, redução da produção de citocinas pró-inflamatórias e melhora da função endotelial (HE, 2009; DU *et al.*, 2012; ENDO; ;

ARITA, 2016). Pesquisadores estimam que o consumo de uma porção de peixe por dia pode resultar na ingestão de 900mg/dia de ácidos graxos ômega-3. Esta quantidade seria suficiente para reduzir a mortalidade em pacientes com doenças coronarianas. Os ácidos graxos ômega-3 (especialmente o EPA) possuem efeito de prevenção de doenças cardíacas, reduzem arritmias, trombozes e níveis séricos de triglicérides (KRIS-ETHERTON *et al.*, 2002).

O pescado é considerado fonte de proteína de alto valor biológico, não apenas por esta conter todos os aminoácidos essenciais, mas também por apresentar digestibilidade maior que outras fontes (carnes, leite e ovos). O percentual proteico em peixes varia entre 15% a 21%, dependendo entre outros fatores, da espécie, época do ano, alimentação e do ciclo de produção (CHAIJAN *et al.*, 2010). O pescado é em geral uma boa fonte de vitaminas do complexo B, vitamina A e D, recentemente, peixes têm sido apontados como ótima fonte de vitamina D. Du e colaboradores (2012) encontraram quantidade relevante desta vitamina em Salmão selvagem (988 UI + 524 de Vitamina D3/3.5 oz). Os autores apontaram alguns tipos de peixes como boa fonte desta vitamina e em outro estudo recente, realizado na Austrália, diversas espécies de peixes foram apontadas como boa fonte de vitamina D (PADULA *et al.*, 2016).

Apesar de seu valor nutricional e importante conteúdo lipídico, o consumo de peixe pode expor os consumidores a compostos tóxicos, sendo considerado como uma das principais rotas de contaminação de Poluentes Orgânicos Persistentes, já que esses compostos apresentam como principal característica a lipossolubilidade, o que facilita seu acúmulo no material lipídico de organismos aquáticos, assim, a principal forma de contaminação do homem por esses poluentes é através do consumo de peixes (TSUKINO *et al.*, 2006; EFSA, 2013).

Em um estudo realizado na região Sul do Brasil foi detectada a presença de OCPs em amostras de músculo e fígado de uma espécie de peixe cultivada na região, dentre os compostos mais representativos, em termos de frequência e/ou abundância em ambos os tecidos estavam o aldrin, DDT, clordano e endosulfan (MIRANDA *et al.*, 2008). Em outro trabalho realizado com amostras de peixes coletadas em 4 diferentes pisciculturas localizadas no Brasil encontrou o DDT e seus metabólitos como pesticida predominante, o mesmo foi encontrado em todas as amostras de músculo de peixes analisados (BOTARO *et al.*, 2011). Esses resultados são importantes, uma vez que a exposição a estes compostos está associada a uma série de efeitos adversos para a saúde, tais como endometriose, infertilidade,

imunotoxicidade, neurotoxicidade, abortos espontâneos, distúrbios da tireóide, alguns tipos de câncer e doenças neurodegenerativas (LANGER, 2010; MREMA *et al.*, 2013).

Diante do exposto, a relação entre o benefício e o potencial risco relacionado ao consumo de pescado é alvo de estudos científicos. Em um estudo realizado na China, o consumo diário de 80 a 100g de peixe foi associado a efeitos benéficos da ingestão de PUFAS sem causar riscos a saúde relacionados a presença de contaminantes, ou seja, o efeito benéfico do consumo de peixe nesse estudo sobrepôs o risco da exposição aos contaminantes analisados (DU *et al.*, 2012).

Outro estudo realizado no Canadá, em uma área impactada pelo uso excessivo destes compostos, avaliou a exposição a contaminantes ambientais em um estudo epidemiológico, através do consumo de peixes em mulheres grávidas, observando o impacto no tempo de gestação e crescimento fetal, levando também em consideração os possíveis efeitos positivos do ácido docosahexaenóico (DHA), esta pesquisa concluiu que as concentrações dos contaminantes ambientais foram significativamente associadas a uma menor duração da gravidez e também a um menor tamanho fetal, e as concentrações de DHA durante a gravidez tiveram associação positiva, prolongando a gestação até a idade gestacional recomendada (DALLAIRE *et al.*, 2013).

Trabalho realizado na Sérvia com objetivo de avaliar o risco da ingestão de DDT e outros contaminantes pelo consumo de peixes levou em consideração a contaminação do pescado por esse pesticida, dados de consumo e recomendação de consumo de pescado disponibilizados pela FAO/WHO e três diferentes percentis de peso corporal. Todos os valores relativos ao DDT estavam abaixo do valor estabelecido como máximo para o consumo, porém outros contaminantes avaliados como o mercúrio e as bifenilas policloradas (PCBs), ultrapassaram os limites de segurança quando avaliadas situações específicas de contaminação, consumo e peso corpóreo (ANTONIJEVIC *et al.*, 2011).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A Baía de Guanabara apresenta cerca de 412 km² de espelho d'água, é cercada por 12 municípios, incluindo a capital do Estado do Rio de Janeiro e o número total de habitantes em seu entorno é de aproximadamente 11 milhões (GALVAO *et al.*, 2014). As coletas foram realizadas em três pontos localizados na Baía, os mesmos sinalizados na Figura 6, sendo estes: P1 em Suruí (localizado no município de Magé), P2 no Gradim (localizado no município de São Gonçalo) e P3 no Barreto (localizado no município de Niterói), os peixes foram coletados em visitas periódicas aos pontos de coleta no período entre janeiro a dezembro de 2015. Foram analisadas um total de 20 amostras de sardinha-verdadeira, 19 de corvina e 16 amostras de tainha (Tabela 3).

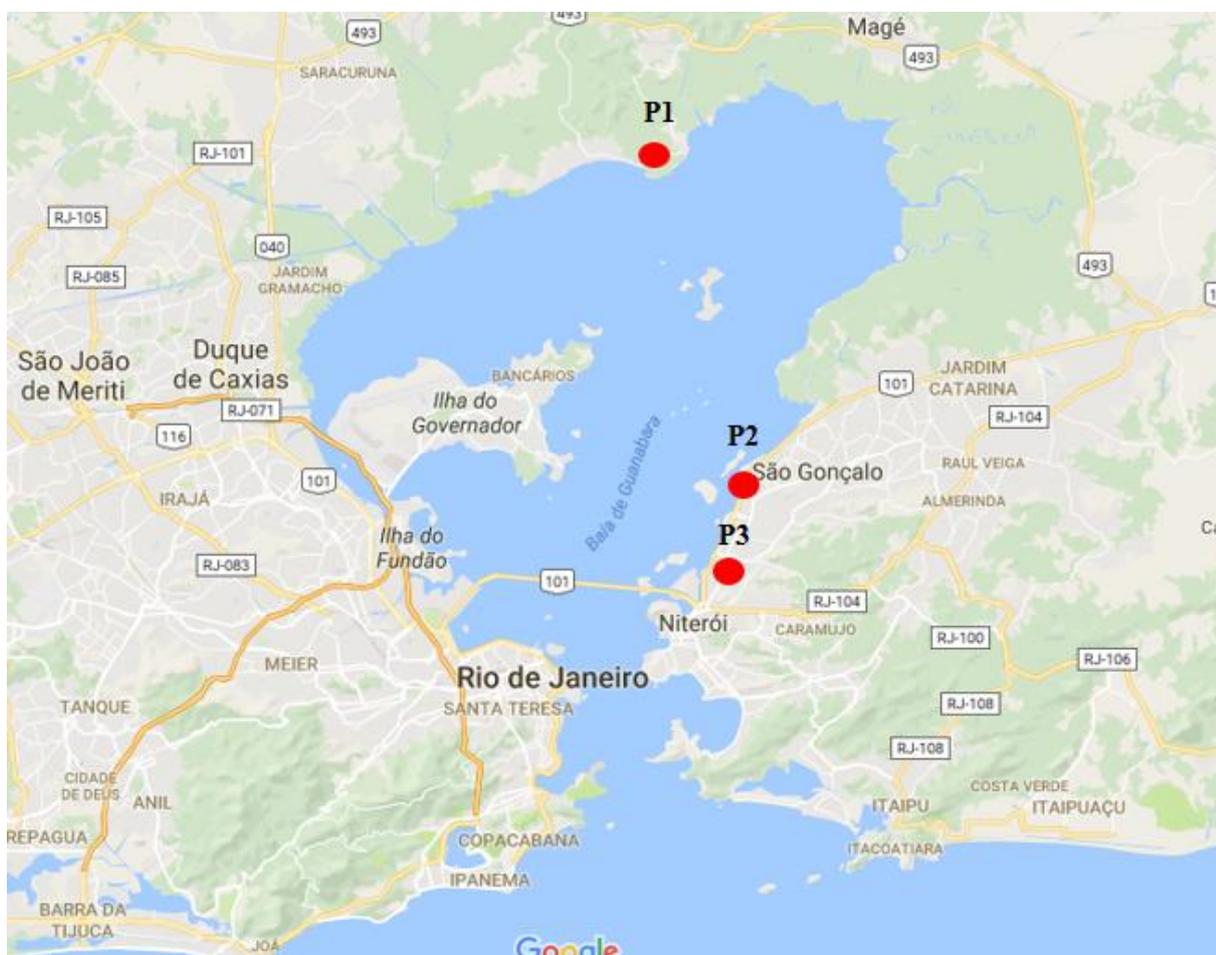


Figura 6: Localização dos três pontos de coleta na Baía de Guanabara. Fonte: Google Maps.

Tabela 3: Amostragem por ponto de coleta de pescado.

Nº de amostras/ ponto de coleta	Gradim	Barreto	Suruí	Total
Sardinha-verdadeira	7	7	6	20
Corvina	7	7	5	19
Tainha	6	5	5	16

4.2 Coleta e preparo da amostra

As três espécies de peixes comerciais de grande importância em nível de comercialização e consumo usadas neste estudo foram: *Sardinella brasiliensis* (Sardinha-verdadeira), *Micropogonias furnieri* (Corvina) e *Mugil liza* (Tainha). Os peixes foram coletados frescos diretamente com pescadores artesanais de cada um dos pontos de coleta, a partir da coleta foram devidamente identificados e transportados acondicionados em bolsas térmicas até o Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (LREPF), localizado no Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF/UFRJ).

No laboratório as amostras foram codificadas, pesadas, medidas com relação ao seu comprimento total (CT) e comprimento real (CR), excluindo-se o comprimento da nadadeira caudal, e posteriormente filetados, excluindo-se cabeça, rabo e vísceras de forma a obter apenas o conteúdo muscular, que de fato é consumido na alimentação humana. Em seguida todas as amostras foram liofilizadas, trituradas e acondicionados em potes de vidro vedados até o momento da análise experimental. O cálculo de umidade foi realizado com base no peso da amostra úmida antes do processo de liofilização e o peso da amostra seca após este processo, e em seguida convertido para percentual.

4.3 Análise de Pesticidas Organoclorados (OCPs)

O procedimento analítico pode ser dividido em três etapas: extração, purificação do extrato obtido (*clean-up*) e determinação das concentrações de OCPs em Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massa (CG-EM), como demonstrado no fluxograma (Fig. 7), foi seguida metodologia descrita por Botaro e colaboradores, com algumas adaptações no que se refere ao método de extração. Esta análise é rotineiramente realizada no LREPF/IBCCF/UFRJ (BOTARO *et al.*, 2011).

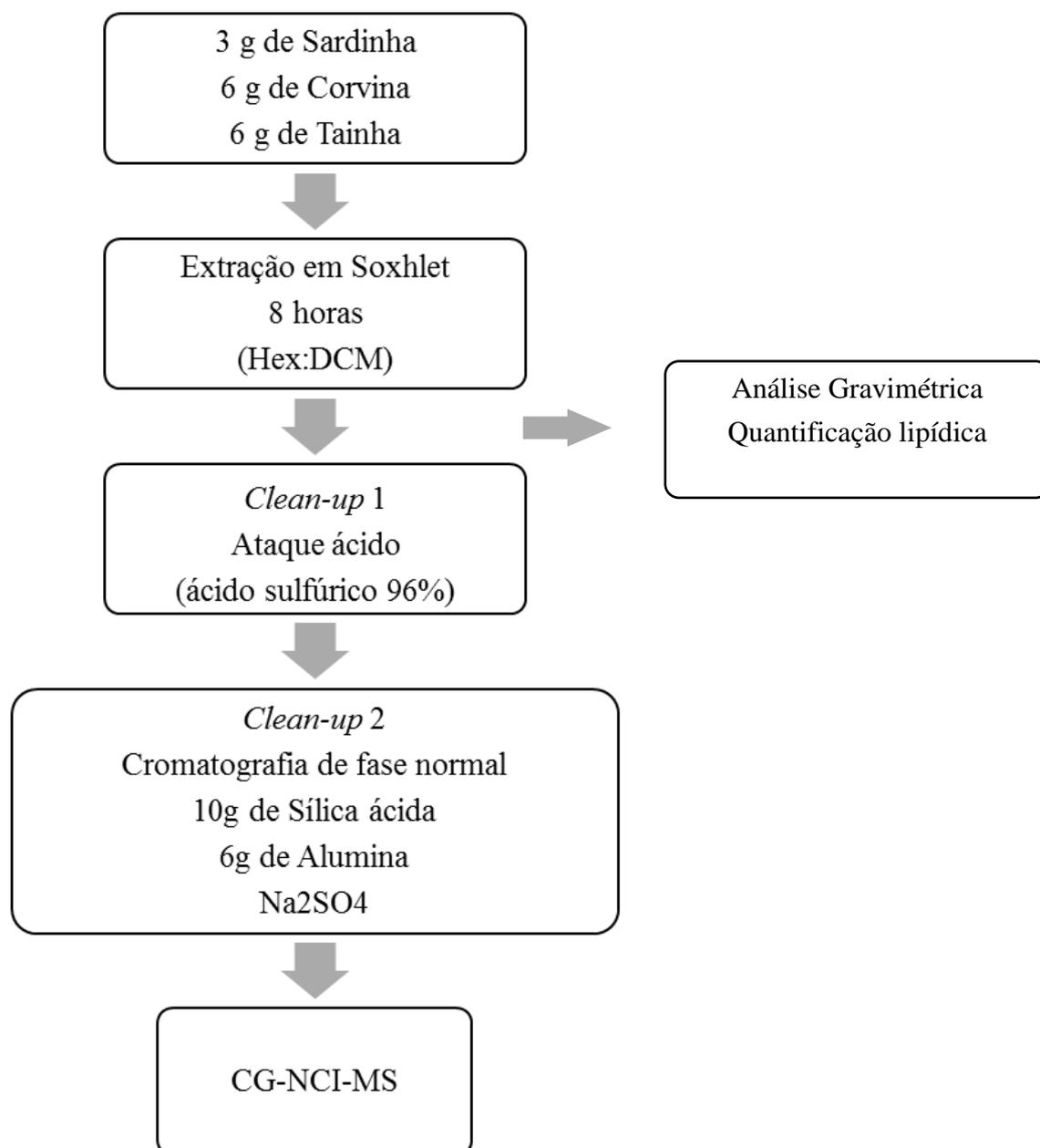


Figura 7: Fluxograma de análise de OCPs em peixes.

Para as amostras de sardinhas foi realizado um *pool* de 3 peixes para formar 1 amostra, já que a sardinha é um peixe de menor massa, para corvina e tainha cada 1 peixe representou 1 amostra. Foram pesadas 3 g de sardinha-verdadeira, 6 g de corvina e 6 g de tainha liofilizadas e submetidas a sistema de extração em Soxhlet por 8 horas com 200 mL de uma mistura de *n*-hexano e diclorometano (DCM) na proporção (1:1) (v/v). Após esse período esses extratos foram concentrados sob leve aquecimento e fluxo de gás nitrogênio para redução de seu volume até chegar a 10 mL. A primeira etapa de purificação foi realizada por

ataque ácido com ácido sulfúrico concentrado (96%), onde foram adicionados 5 mL de ácido ao extrato e os tubos de reação foram colocados em centrífuga por 20 minutos a 2266 g, essa operação foi realizada três vezes para garantir a hidrólise completa dos lipídios e até a amostra ficar translúcida, por último foi feita a lavagem com água ultrapura.

Após ataque ácido, as amostras foram submetidas à segunda etapa de purificação, através de cromatografia de fase normal, na qual a fase estacionária é mais polar que a fase móvel, de forma que os interferentes mais polares que os contaminantes que se deseja purificar não sejam eluídos pelo solvente. Para tal procedimento foi utilizada uma coluna cromatográfica de vidro cujo diâmetro interno possui aproximadamente 1 cm, preenchida com 1 cm de Sulfato de Sódio (muflado a 400°C durante 12 horas), 6 g de Alumina ativada (6% de água bidestilada), 10 g de Sílica ácida (44% de ácido sulfúrico) e novamente 1 cm de Sulfato de Sódio. As colunas foram previamente rinsadas com a solução de eluição de Hexano e Diclorometano na proporção de 1:2 (v/v) até atingir a porção superior da fase estacionária, onde finalmente foi adicionado o extrato com auxílio de pipeta Pasteur de vidro e eluídas com 120 mL da mistura de *n*-Hexano/Diclorometano na proporção de 1:2 (v/v). Finalmente, os extratos purificados foram concentrados sob fluxo de nitrogênio e transferida para *vial*, onde foi evaporada até *secura total* e ressuspendida com 50 µL de Isooctano e 50 µL de TCMX (tetraclorometaxileno) a 200 ppb diluído em isooctano (Fig. 10).

Em seguida as amostras foram injetadas em um sistema de Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectômetro de Massa (CG-EM), o equipamento utilizado foi o cromatógrafo a gás Agilent 7890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975C MSD, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida com 60 m x 0,25 µm x 0,25 µm de espessura do filme (*HP-FMS, Quadrex Corporation, Woodbrige, E.U.A*), o gás hélio usado como gás carreador com pressão de 16 psi, a um fluxo constante de 1,3 mL/min. A injeção foi automática realizada no modo *splitless* a 265°C e pressão de 25,051 psi, o espectrômetro de massa operou no modo de ionização química negativa (*NCI mode- negative chemical ionization*) e no modo de monitoramento seletivo de íons (*SIM mode- selected ion monitoring*). Os programas de temperatura foram: 90°C por 1 minuto, aumentando 10°C por minuto até 150°C, aumentando 3°C por minuto até 240°C, mantido por 5 minutos e aumento de 10°C por minuto até 300°C por 8 minutos, a corrida teve um total de 56 minutos. Os íons investigados e os respectivos tempos de retenção dos analitos quantificados estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4: Tempo de retenção, íon primário e secundário de identificação dos OCPs investigados.

Composto	Tempo de Retenção (min)	Íon Primário	Íon Secundário
α -HCH	21,33	71	255
HCB	21,94	284	250
β -HCH	22,68	71	255
γ -HCH	23,19	71	255
δ -HCH	24,35	71	255
Heptacloro	27,59	266	300
Aldrin	29,68	237	330
Isodrin	31,37	330	237
<i>cis</i> -Heptacloro epóxido	31,98	237	318
Oxyclordano	32,09	352	316
<i>trans</i> -Heptacloro epóxido	32,24	354	237
<i>trans</i> -Clordano	33,39	408	374
o,p-DDE	33,65	246	318
α -Endossulfam	34,15	406	237
<i>cis</i> -Clordano	34,30	408	266
p,p-DDE	35,51	318	283
Dieldrin	35,70	237	380
o,p-DDD	35,98	248	212
<i>t,t</i> -DDT	36,14	280	282
Endrin	36,95	380	346
β -Endossulfam	37,43	406	372
p,p-DDD	37,93	248	71
o,p-DDT	38,24	248	71
p,p-DDT	40,47	71	281
Metoxicloro	45,23	394	360
Mirex	46,60	404	437

4.3.1 Controle de qualidade analítica

Ao início da extração foi adicionada as amostras uma solução de PCB 103 e 198 como *surrogate* a uma concentração conhecida para avaliar as perdas inerentes ao processo analítico e obter a recuperação do método ao final da análise, as soluções de PCB 103 e 198 são empregadas por apresentarem características físico-químicas semelhantes a dos OCPs e desta forma servem como parâmetro para estimar a recuperação dos OCPs investigados. Além disso, foram empregados brancos analíticos em todas as baterias de extração para se descontar possível contaminação de vidraria e utensílios. Os limites de detecção do instrumento (LD) foram calculados com base no ruído do sinal (linha de base) na razão de 3:1. O ruído num sistema GC/MS é a soma das contribuições que começam pelo gás de arraste, pela tubulação de gás, filtros de gases, sistema de injeção de amostra, pontas das colunas no detector e, outras fontes que provocam alto *background*. O LQ do instrumento (Limite de Quantificação) foi calculado com base na razão de 10:1 do ruído.

4.4 Quantificação do teor lipídico

A quantificação do teor lipídico foi realizada por análise gravimétrica, onde uma alíquota de 1 mL do extrato inicial foi transferido para *vials* previamente pesados em balança analítica de precisão, e após a evaporação total do solvente obtém-se uma estimativa do teor de lipídios por pesagem dos *vials* até peso constante (BOTARO *et al.*, 2011).

4.5 Estimativa de ingestão de OCPs decorrente do consumo de pescado

A exposição à pesticidas organoclorados foi avaliada combinando-se os níveis de ocorrência do contaminante em pescado com estimativas do consumo médio diário desses produtos. O teor desses poluentes antrópicos foi analisado conforme metodologia descrita anteriormente, neste caso foram empregadas as maiores concentrações encontradas para se estimar o pior cenário possível, e os dados de consumo alimentar foram retirados da estimativa mais recentes de consumo divulgados pelo Anuário de Pesca e Aquicultura do Brasil, que é de 11,17 kg/ano (BRASIL, 2014). Os cálculos de Estimativa Diária e Ingestão (EDI) e do % da Ingestão Diária Aceitável IDA foram realizados conforme o procedimento descrito por WHO (1997) e FAO (2009). Os dados utilizados para a avaliação de risco dietéticos de IDA foram obtidos do Inventário do Programa Internacional de Segurança Química (*International Programme on Chemical Safety – IPCS*) realizado pela Reunião

Conjunta sobre Resíduos de Pesticidas (*Joint Meeting on Pesticide Residues - JMPR*) (WHO, 2011).

A Estimativa de Ingestão Diária (EDI) representada pela primeira equação foi calculada a partir da concentração máxima detectada de cada contaminante (R_i), em mg/kg do pescado, multiplicado pelo consumo do pescado (C_i), em kg/dia (Equação 1). A caracterização percentual do risco foi baseada na comparação entre a IDA e a EDI assumindo um peso corporal médio para a população brasileira de 60 kg para adultos e 30 kg para crianças segundo dados da POF 2008-2009 (BRASIL, 2010), conforme a Equação 2. O resultado é expresso em mg/kg peso corpóreo/dia do contaminante. Aqueles que excederem o parâmetro toxicológico de segurança ($\% IDA_{(EDI)} > 100$) se enquadraram em situação de risco à saúde humana.

$$\text{Equação 1: } EDI = R_i \times C_i$$

$$\text{Equação 2: } \%IDA(EDI) = \frac{EDI \times 100}{IDAXPC}$$

4.6 Análise dos dados

Para resultados abaixo do limite de detecção foi assumido o valor de zero. O teste de *Kolmogorov-Smirnov* foi usado para testar a normalidade dos dados, e os testes não paramétricos de *Kruskal-Wallis* seguido de Teste de *Dunn* foram empregados para comparar as médias de percentual de lipídios, comprimento total e comprimento real dos peixes, assim como a concentração dos pesticidas organoclorados entre as espécies, todos os testes foram aplicados a nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Os programas estatístico utilizados para a geração dos gráficos e testes foram o *GraphPad InStat 3.00®* e *Microsoft Office Excel 2010®*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras

Em relação a caracterização das espécies estudadas foi possível observar uma diferença significativa entre as mesmas em relação ao conteúdo lipídico, assim como do comprimento total e real (Tabela 5). As amostras de sardinha-verdadeira apresentaram um maior percentual lipídico, com um valor de 6,05%, em comparação a corvina (4,35%) e tainha (2,51%) (Fig. 8), já as duas últimas não apresentaram diferença significativa entre si acerca deste parâmetro. Estes dados corroboram com outros estudos realizados com as mesmas espécies, onde foram encontrados percentuais lipídicos de 8,19% para sardinha-verdadeira , 3% para corvina) e 1,9% para tainha (DA SILVA *et al.*, 2003; VISENTAINER *et al.*, 2007).

Tabela 5: Comparação entre as espécies quanto ao percentual de lipídios (% Lip), Comprimento Total (CT) e Comprimento Real (CR) em centímetros, e valor de P utilizando teste de *Kruskal Wallis* e posterior Teste de *Dunn*.

	Lip (%)	CT (cm)	CR (cm)
Sardinha <i>n</i> =20			
Média ± DP	6,05 ± 3,68 ^a	24,36 ± 1,84 ^a	19,22 ± 1,60 ^a
Mediana	5,98	25	19,5
Min - Máx	0,35 - 13,51	20 - 26,50	16 - 21
P	0,0011	<0,0001	<0,0001
Corvina <i>n</i> =19			
Média ± DP	4,35 ± 2,18 ^b	40,68 ± 5,68 ^b	32,50 ± 5,18 ^b
Mediana	4,05	38	31
Min - Máx	2 - 8,80	35 - 54	26 - 46
P	0,0011	<0,0001	<0,0001
Tainha <i>n</i> =16			
Média ± DP	2,51 ± 1,25 ^b	48,94 ± 4,56 ^b	39,50 ± 4,02 ^b
Mediana	2,53	50	40
Min - Máx	0,12 - 4,61	39 - 57	31 - 46
P	0,0011	<0,0001	<0,0001

Letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente a nível significância de 5% ($p < 0,005$), DP (Desvio Padrão), Min (Mínimo), Máx (Máximo).

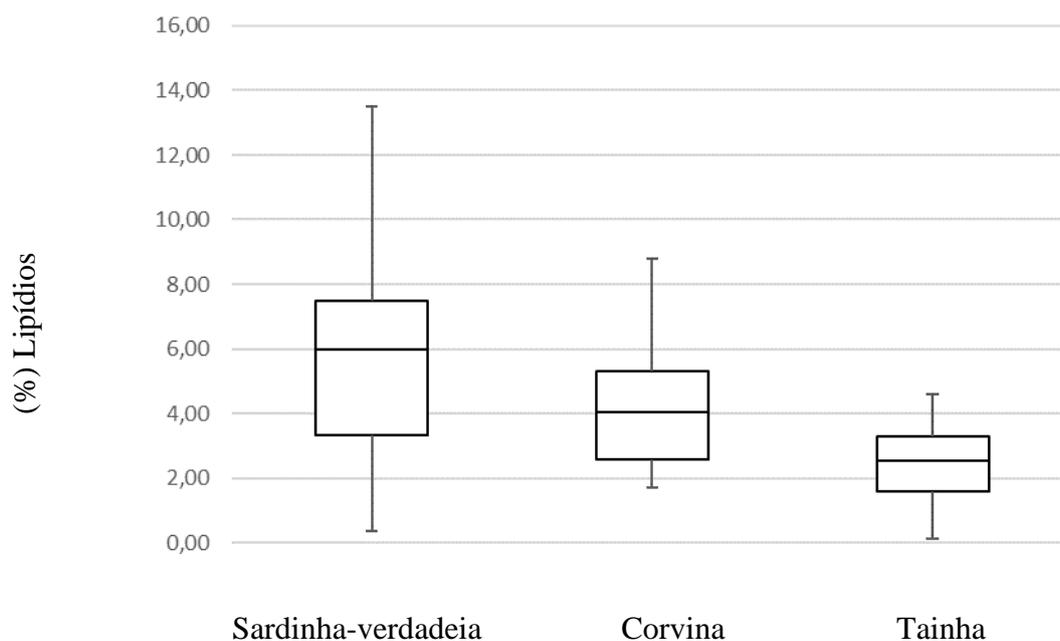


Figura 8: Gráfico de Box plot referente ao percentual de lipídios entre as três espécies de peixes estudadas.

O comprimento total e real (excluindo-se nadadeira caudal) também diferiu entre as espécies, sendo a sardinha-verdadeira significativamente menor que as corvinas e tainhas. Os valores de comprimento real das três espécies seguem o mesmo padrão encontrado por Silva e colaboradores, no trabalho mencionado as amostras de sardinha-verdadeira mediam cerca de 14,8 cm, corvina com 34,7 cm e tainha com 40,9 cm de comprimento real (DA SILVA *et al.*, 2003). O teor de umidade das três espécies estudadas foram calculados para conversão dos resultados de base seca para base úmida e assim torná-los passíveis de comparação ao consumo humano (Tabela 6).

Tabela 6: Valores médios de percentual de umidade \pm DP das espécies estudadas.

Espécie	Umidade (%)
Sardinha	73,94 \pm 5,74
Corvina	79,09 \pm 2,76
Tainha	76,18 \pm 3,49

5.2 Concentração de OCPs em Pescado

Foi investigada a presença de 26 OCPs, incluindo metabólitos e isômeros, sendo eles: HCB, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Heptacloro, *cis*-heptacloro epóxido, *trans*-heptacloro epóxido, Aldrin, Isodrin, Dieldrin, Endrin, Oxyclordano, *cis*-clordano, *trans*-clordano, α -endossulfam, β -endossulfam, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *t,t'*-DDT, Metoxicloro e Mirex. Todos os resultados estão expressos em ng de OCP por grama de peixe úmido (ng/g p.u.) (Tabela 7). Em relação às médias de recuperação do método com base na concentração de PCB 103 e 198 calculada ao final do experimento, os mesmos encontram-se dentro da faixa de aceitabilidade analítica que, conforme a literatura, pode variar de 40 a 160% (EC,2000) (Tabela 8).

Tabela 7: Comparação das médias \pm DP da concentração dos pesticidas organoclorados (ng/g p.u.) nas amostras de sardinha, corvina e tainha e valor de P utilizando teste de *Kruskal Wallis* e posterior Teste de *Dunn**.

	Sardinha <i>n</i> =20	Corvina <i>n</i> =19	Tainha <i>n</i> =16	P
HCB	0,016 \pm 0,027 ^a	0,005 \pm 0,009 ^a	0,006 \pm 0,008 ^a	0,1362
α -HCH	0,005 \pm 0,007 ^a	0,003 \pm 0,006 ^a	0,004 \pm 0,007 ^a	0,4847
β -HCH	<LOD	0,003 \pm 0,010	<LOD	
γ -HCH	0,041 \pm 0,122 ^a	0,018 \pm 0,035 ^a	0,025 \pm 0,051 ^a	0,8098
Σ HCH	0,046 \pm 0,128 ^a	0,024 \pm 0,051 ^a	0,029 \pm 0,056 ^a	0,6456
Heptacloro	0,011 \pm 0,039 ^a	0,036 \pm 0,076 ^a	<LOD	0,0570
Aldrin	0,001 \pm 0,003	<LOD	<LOD	
Dieldrin	<LOD	<LOD	0,005 \pm 0,019	
<i>cis</i> -Heptacloro epóxido	<LOD	0,003 \pm 0,011	<LOD	
<i>cis</i> -Clordano	0,004 \pm 0,015 ^a	0,015 \pm 0,040 ^a	0,007 \pm 0,020 ^a	0,3680
<i>trans</i> -Clordano	0,014 \pm 0,027 ^a	0,011 \pm 0,021 ^a	0,019 \pm 0,043 ^a	0,7575
Σ Clordano	0,018 \pm 0,042 ^a	0,026 \pm 0,060 ^a	0,025 \pm 0,057 ^a	0,9464
α -Endossulfam	0,000 \pm 0,001 ^a	0,001 \pm 0,003 ^a	0,002 \pm 0,005 ^a	0,2599
<i>p,p'</i> -DDE	0,766 \pm 2,342 ^a	0,695 \pm 1,146 ^a	0,286 \pm 0,522 ^a	0,3565
<i>o,p'</i> -DDE	0,429 \pm 0,946 ^a	0,018 \pm 0,044 ^a	0,343 \pm 0,722 ^a	0,1443
<i>o,p'</i> -DDD	0,068 \pm 0,122 ^a	0,014 \pm 0,049 ^b	<LOD	0,0224
<i>p,p'</i> -DDD	0,007 \pm 0,031	<LOD	<LOD	
<i>o,p'</i> -DDT	0,459 \pm 0,588 ^a	0,005 \pm 0,022 ^b	0,008 \pm 0,033 ^b	<0,0001
<i>p,p'</i> -DDT	0,180 \pm 0,400 ^a	0,119 \pm 0,199 ^a	0,027 \pm 0,090 ^a	0,0665
<i>t,t'</i> -DDT	0,114 \pm 0,096 ^a	0,344 \pm 0,492 ^a	0,160 \pm 0,217 ^a	0,8049
Σ DDT	2,023 \pm 4,526 ^a	1,196 \pm 1,953 ^a	0,824 \pm 1,244 ^a	0,2284
Metoxicloro	4,462 \pm 13,261 ^a	6,162 \pm 9,225 ^a	1,955 \pm 3,810 ^a	0,2365
Σ OCP	6,576 \pm 18,027 ^a	7,454 \pm 11,389 ^a	2,846 \pm 4,894 ^a	0,1762

*Letras diferentes na mesma linha diferem estatisticamente a nível de significância de 5% ($p < 0,05$), DP (Desvio Padrão), <LOD (abaixo do limite de detecção), Σ HCH (α -HCH + β -HCH + γ -HCH), Σ Clordano (*cis*-Clordano + *trans*-Clordano), Σ DDT (*p,p'*-DDE + *o,p'*-DDE + *o,p'*-DDD + *p,p'*-DDD + *o,p'*-DDT + *p,p'*-DDT + *t,t'*-DDT), Σ OCP (Somatório dos Pesticidas Organoclorados).

Tabela 8: Recuperação média \pm DP dos padrões de PCB 103 e PCB 198 nas amostras de pescado analisado para cada espécie.

	Recuperação Média (%)		
	Sardinha-verdadeira	Corvina	Tainha
PCB 103	87 \pm 49	100 \pm 65	76 \pm 54
PCB 198	124 \pm 84	156 \pm 123	88 \pm 77

Todas as amostras de pescado avaliadas continham pelo menos um OCP e as concentrações totais destes compostos (Σ OCP) variaram entre 6,576 ng/g p.u., 7,454 ng/g p.u. e 2,846 ng/g p.u. para sardinha-verdadeira, corvina e tainha, respectivamente. Porém, não foi encontrada diferença significativa entre a concentração do somatório destes compostos entre as três espécies de peixes estudadas. Dentre as 26 substâncias investigadas apenas 7 não foram encontradas em nenhuma das amostras, são elas: δ -HCH, Isodrin, Endrin, Oxyclordano, *trans*-heptacloro epóxido, β -endossulfan e Mirex.

Analisando cada espécie de peixe separadamente pode-se afirmar que entre as amostras de sardinha-verdadeira não foram encontradas em 10 do total de substâncias investigadas, sendo elas: β -HCH, δ -HCH, *cis*-heptacloro epóxido, Isodrin, Oxyclordano, *trans*-heptacloro epóxido, Dieldrin, Endrin, β -endossulfan e Mirex. Para corvina também não foram encontradas 10 das substâncias: δ -HCH, *trans*-heptacloro epóxido, Aldrin, Isodrin, Dieldrin, Endrin, Oxyclordano, β -endossulfan, *p,p'*-DDD e Mirex. E nas amostras de tainha não foram encontradas as seguintes substâncias: β -HCH, δ -HCH, Heptacloro, *cis*-heptacloro epóxido, *trans*-heptacloro epóxido, Aldrin, Isodrin, Endrin, Oxyclordano, β -endossulfan, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD e Mirex, no total de 13 substâncias.

Existem poucos dados na literatura disponíveis acerca da contaminação de pescado proveniente da Baía de Guanabara em relação a OCPs, existem trabalhos que analisam diferentes matrizes ambientais, porém sobre a contaminação do pescado empregado na alimentação humana apenas dois até o presente momento. No primeiro trabalho realizado por Silva e colaboradores (2003) foi investigada a presença de OCP em 8 espécies de pescado da Baía de Guanabara, entre elas a *Sardinella brasiliensis*, *Micropogonias furnieri* e *Mugil liza*,

mesmas espécies incluídas no presente estudo. Nesta ocasião foi investigada a presença de : HCB, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, Heptacloro, Heptacloro epóxido, Aldrin, Endrin, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, e de acordo com os resultados, foi encontrado apenas Dieldrin em uma amostra de corvina na concentração de 10,6 ng/g p.u. e *p,p'*-DDE nas amostras de tainha, com a concentração média de 14 ng/g p.u, ainda assim essas concentrações foram consideradas baixas pelos autores, uma vez que estavam próximas ao limite de detecção, que variou de 5 ng/g a 20ng/g dependendo o composto. É válido ressaltar que neste mesmo trabalho foi realizado um *pool* de vários indivíduos de peixes para todas as amostras, o que dificulta a comparação dos resultados, assim como o pequeno número de amostras, apenas 4 sardinhas, 3 corvinas e 3 tainhas analisadas (DA SILVA *et al.*, 2003).

Um segundo trabalho realizado na Baía de Guanabara investigou a presença de 25 OCPs desta vez em amostras de corvina ($n=11$) e tainha ($n=12$), nas amostras de corvina foram encontrados 23 e nas amostras de tainha 20 dos pesticidas em questão (DA SILVA *et al.*, 2016). Os demais resultados presentes no trabalho estão expressos em ng/g de gordura, dificultando a comparação dos dados, já que o autor não disponibilizou dados sobre o percentual lipídico encontrado para cada espécie, não permitindo a conversão dos valores, porém pode-se concluir que os pesticidas presentes em maior concentração das amostras de corvina foram o Heptacloro, seguido do β -endossulfan e do Endrin, diferente do encontrado no atual trabalho onde os pesticidas encontrados em maiores concentrações nas amostras de corvina foram o Metoxicloro, *p,p'*-DDE e *p,p'*-DDT. A mesma diferença foi encontrada nos resultados em relação a tainha, nos resultados de Silva *et al.* (2016) onde os pesticidas encontrados em maiores concentrações foram *p,p'*-DDT, Heptacloro e Aldrin, já no atual trabalho foram o Metoxicloro, *o,p'*-DDE e *p,p'*-DDE, respectivamente.

No Brasil a limitação de comparação de resultados acerca da contaminação em espécies de pescado usados na alimentação humana se dá pelo fato de não existir um padrão de apresentação destes resultados, sendo alguns apresentados em ng/g de peso seco, ng/g de gordura ou ng/g de peso úmido. Porém, quando se leva em conta o consumo deste alimento pela população deve-se considerar a concentração dos poluentes em ng de peso úmido, pois é o que mais se aproxima da realidade de consumo (DA SILVA, *et al.*, 2003; DA SILVA *et al.*, 2016).

Em relação à presença destes pesticidas nas amostras analisadas das três espécies de peixes pode-se afirmar que o perfil de predominância de OCPs nas três espécies é considerado semelhante já que nas sardinhas há maior frequência de *t,t'*-DDT (90%), seguido de Metoxicloro (85%), *o,p'*-DDT e HCB ambos com 65% de amostras contaminadas. Nas corvinas o composto mais frequente também é o *t,t'*-DDT (89%), Metoxicloro e *p,p'*-DDE com 84% e HCB (74%). Em relação a tainha o *t,t'*-DDT está presente em 100% das amostras analisadas, seguido de Metoxicloro (88%) e HCB (69%) (Fig.9). Em estudo realizado na Baía de Guanabara avaliando a presença de OCPs em amostras de corvina e tainha o α -HCH foi encontrado em 100% das amostras das duas espécies, o *p,p'*-DDE foi encontrado em 100% das amostras de corvina, o que se assemelha aos resultados encontrados no presente trabalho, onde o *p,p'*-DDE foi considerado uma das substâncias mais predominantes nas amostras dessa espécie (DA SILVA *et al.*, 2016).

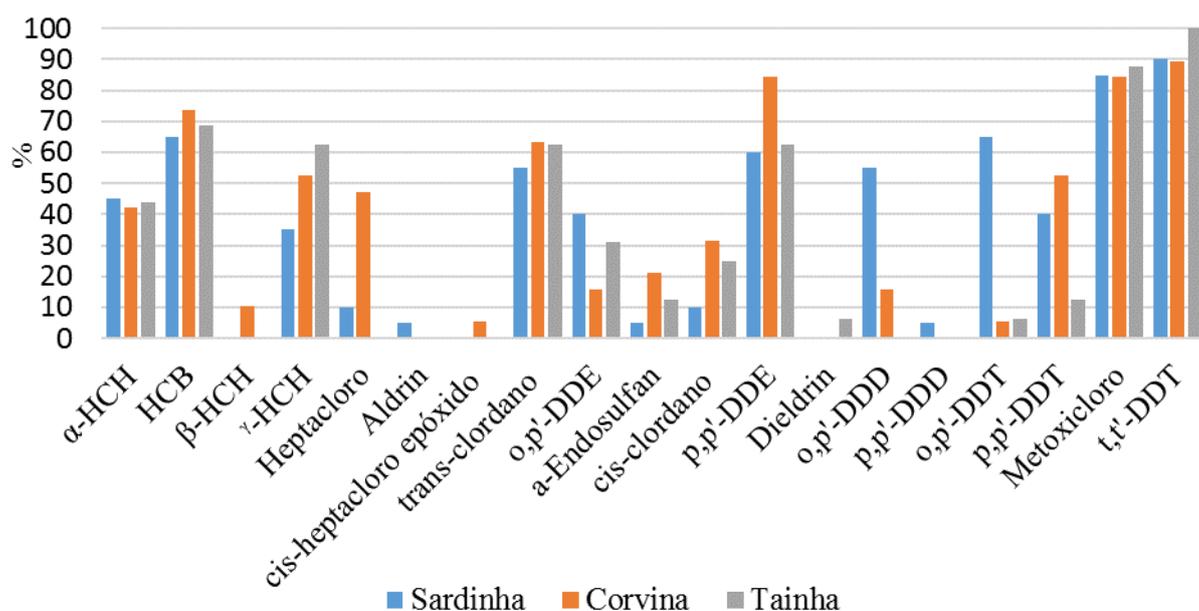


Figura 9: Frequência dos OCPs nas amostras de Sardinha-verdadeira, Corvina e Tainha.

Em relação à diferença entre a concentração dos OCPs entre as espécies, esta diferença foi significativamente apenas para o *o,p'*-DDE, que apresentou maior concentração nas sardinhas quando comparadas as corvinas e o *o,p'*-DDT que apresentou maior concentração também nas sardinhas em relação as corvinas e tainhas, não havendo diferença significativa entre as duas últimas. Essa diferença pode estar associada ao fato da molécula do DDT

possuir elevada lipossolubilidade, com coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) igual a $9,6 \times 10^5$, o que também reflete seu potencial de bioacumulação (AMATO *et al.*, 2002). E como a sardinha-verdadeira é a espécie de maior percentual lipídico entre as três espécies estudadas, a possibilidade destes compostos se acumularem em seu tecido lipídico é maior do que nas demais espécies.

As maiores concentrações de OCPs nas três espécies estudadas são de Metoxicloro, com 4,462 ng/g p.u em sardinhas, 6,162 ng/g p.u em corvinas e 1,955 ng/g p.u em tainhas. O metoxicloro foi amplamente empregado na agricultura devido a sua função inseticida e também com objetivo de substituir o DDT, mas, devido à sua elevada toxicidade aguda, capacidade de bioacumulação e por ser considerado capaz de causar danos ao sistema endócrino também teve seu uso banido. Uma vez empregado na agricultura, este pesticida quando liberado no ar pode se depositar no solo ou em sistemas aquáticos, e já que esse composto não dissolve com facilidade em água, é encontrado principalmente depositado no fundo, em sedimentos e aderido a matéria orgânica. O metoxicloro pode se acumular em certos organismos, como algas, bactérias, moluscos e alguns peixes, no entanto a maioria dos animais é capaz de metabolizar essa substância e eliminá-la, por essa razão o metoxicloro geralmente não bioacumula na cadeia alimentar, em sedimentos e na presença de oxigênio ele pode ser transformado em Olefina de Metoxicloro, já no mar os principais produtos de degradação são a anisoína, anisilo e *p,p*- dimetoxicloroetano (ASTDR, 2002; AKAN *et al.*, 2013). Sendo assim, a maior concentração desse composto em corvinas pode estar relacionada às características desta espécie, pois as mesmas tem o hábito de viver sobre fundos lodosos e arenosos no ambiente aquático, além dos hábitos alimentares favoráveis, já que a corvina é considerada um indivíduo bentófago que se alimenta no fundo do mar, essa espécie também apresenta um amplo nicho trófico que vai desde crustáceos, moluscos até de outros peixes menores (MENDOZA-CARRANZA;VIEIRA, 2007; VIEIRA, 2007).

Em outro estudo realizado na Baía de Guanabara, apesar do metoxicloro não ser o pesticida encontrado em maior concentração como no presente estudo, o mesmo esteve presente em uma concentração de 136,25 ng/ g de gordura nas amostras de corvina, para tainha o mesmo não foi encontrado (DA SILVA *et al.*, 2016).

O Σ DDT foi o segundo grupo de pesticida encontrado em maior concentração, assim como o relatado em outros estudos que avaliaram a presença de OCPs em outras espécies de

pescado para consumo, no trabalho realizado por Botaro e colaboradores (2011), foram analisadas amostras de tilápia (*Oreochromis niloticus*), cultivadas em pisciculturas no estado de São Paulo, o Σ DDT, seguido pelo Σ HCH foram os OCPs encontrados com maiores concentrações, apresentando o Σ DDT uma média de 0,745 ng/g de p.u. em amostras de tilápias adultas cultivadas em Tanque-rede, valor menor ao encontrado no presente estudo, o que pode ser justificado por se tratar de peixes cultivados em ambientes controlados, portanto a contaminação desse pescado está associada em maior parte à contaminação da ração que eles consomem e não ao habitat em que vivem. Outros estudos realizados na Baía de Guanabara evidenciam a maior concentração deste pesticida em relação aos demais, tanto em relação ao sedimento coletado em manguezais, com concentrações que chegam até a 37,40 ng/g de base seca de sedimento, quanto em ovos de caranguejo (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851), com teores de até 98,22 ng/g de peso seco (SOUZA *et al.*, 2008).

O DDT é o um dos principais OCPs e teve seu uso no Brasil principalmente na agricultura como importante inseticida, devido não só ao seu baixo custo mas também à sua elevada eficiência. Foi empregado em programas de controle de doenças tropicais como malária e Leishmaniose visceral. Seu uso foi banido no Brasil em 1985 com o proibição de sua comercialização, uso e distribuição, atrelado aos seus efeitos tóxicos ao homem e ao ambiente. A America Latina foi o continente onde este pesticida teve seu maior uso e associado à sua elevada persistência ambiental até hoje este pesticida é encontrado em concentrações significativas (CONNELL *et al.*, 1999; AMATO *et al.*, 2002, GALVAO *et al.*, 2012).

O produto comercial do DDT tem em sua formulação no geral a proporção de aproximadamente de 77% de *p,p'* DDT, 15% de *o,p'* DDD, e 4% de *p,p'* DDE (ASTDR, 2002). Porém, quando presente no ambiente, a molécula de DDT pode sofrer degradação biológica e perder uma molécula de HCl, dando origem ao seu principal metabólito, o DDE, que apresenta maior resistência a degradação que o DDT e por isso tem persistência ambiental elevada em relação aos demais metabólitos (SOUZA, 2008).

Devido à redução do uso de DDT pela sua proibição somado as características físico químicas da molécula, a relação entre a concentração do metabólito DDE/ Σ DDT é utilizada como indicativo de uso recente ou não deste pesticida, razões menores que 0,6 são indicativo do uso recente do mesmo (AGUILAR, 1984). Na presente pesquisa esta relação foi maior que

0,6 para as três espécies estudadas, indicando que a contaminação por este pesticida provavelmente não é por uso recente. Além disso, quando avaliamos a proporção dos metabólitos do DDT nas amostras analisadas encontramos o DDE em maior proporção que os demais metabólitos (DDT e DDD), com valores de 59%, 60% e 76% para sardinha, corvina e tainha, respectivamente (Fig. 10). Esses resultados podem ser explicados não só pela redução do uso recente deste pesticida, mas também pela rápida biotransformação de DDT em DDE descrita em peixes (STRANDBERG *et al.*, 1998). Outro fator determinante para a diferença de concentração entre os metabólitos do DDT é o tempo de meia vida dessas moléculas, quando a molécula de *p,p'* DDT é incorporada no tecido do peixe ela apresenta um tempo de meia vida de aproximadamente 8 meses, bem menor que o tempo de meia vida da molécula de *p,p'* DDE, que apresenta um tempo de meia vida de cerca de 7 anos em peixes (BINELLI;PROVINI, 2003).

Os resultados encontrados no presente estudo se assemelham aos encontrados por Suolaryanto e colaboradores na Indonésia com uma prevalência do metabólito DDE de 64% a 91% em relação aos demais metabólitos em amostras de mais de 25 espécies de peixes comestíveis (SUDARYANTO *et al.*, 2007). E aos encontrados por Christoforidis e colaboradores na Grécia, investigando a contaminação de duas espécies de peixe diferentes da estudada no presente estudo, ainda assim, o metabólito *p,p'*-DDE foi o encontrado em maior concentração em relação aos demais, com concentrações no músculo do pescado que variaram de 0,10 a 0,27 ng/g p.u., concentrações ainda menores do que as encontradas nas amostras de sardinhas, corvinas e tainhas (CHRISTOFORIDIS *et al.*, 2008).

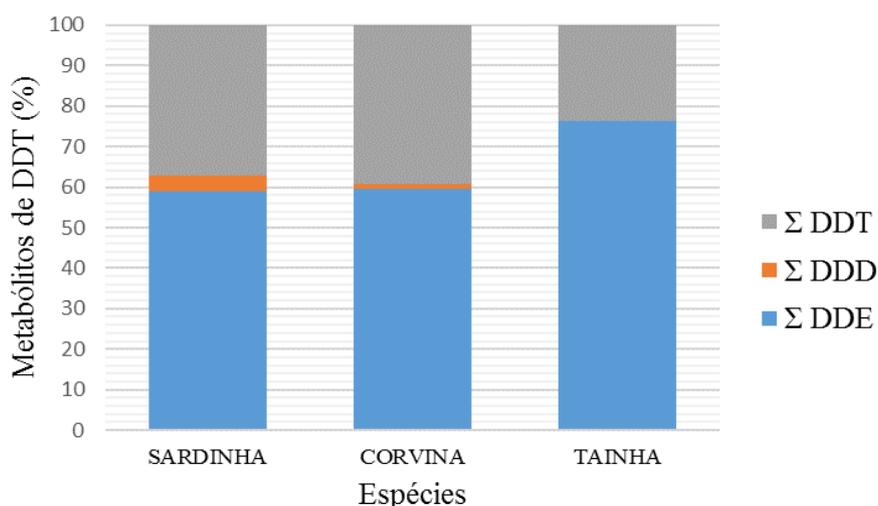


Figura 10: Distribuição dos Metabólitos de DDT nas amostras de músculo das 3 espécies estudadas.

Em relação ao metabólito *t,t'*-DDT, que apesar de ter sido encontrado em baixas concentrações nas amostras estudadas, o mesmo foi encontrado em maior frequência em relação aos demais compostos. O *t,t'*-DDT é um metabólito do DDT ainda pouquíssimo estudado e descoberto pela primeira e única vez em amostras de raia (*Gymnura altavela*, Linnaeus, 1758) proveniente da Baía de Guanabara, com uma concentração de 324,4 ng/g de lipídios no primeiro indivíduo e 1146,1 ng/g de lipídios no segundo indivíduo. Nesta ocasião os autores sugerem que este metabólito é possivelmente formado pela transformação da molécula de *o,p'*-DDE, com a perda de HCl por uma biotransformação que envolve irradiação UV (ROSENFELDER *et al.*, 2012). Portanto, o presente estudo é um dos pioneiros na identificação e quantificação deste metabólito.

O HCH é um OCP que foi comercializado principalmente sob duas formulações, a formulação técnica que é uma mistura de vários isômeros, incluindo α -HCH (60-70%), β -HCH (5-12 %) e γ -HCH (10-15%) e o Lindano, constituído cerca de 99% de γ -HCH. O HCH técnico teve seu uso terminado antes do Lindano, que teve seu uso legalmente permitido até o ano de 2006 como conservante de madeira (ALMEIDA *et al.*, 2007; BRASIL, 2006). Essas proporções e datas de utilização justificam a prevalência do isômero γ -HCH em relação aos demais nas amostras de sardinha, corvina e tainha do presente estudo (Fig 11). A razão entre α -HCH/ γ -HCH é atualmente empregada para avaliar se a contaminação é decorrente do uso de HCH técnico, quando a razão é ≥ 5 e quando a contaminação é decorrente do uso do lindano, quando a razão ≤ 5 (LIU *et al.*, 2010). Os resultados encontrados evidenciam que a contaminação provavelmente é devido ao uso do lindano, já que a razão entre os isômeros foi de 0,13 para sardinha, 0,18 para corvina e 0,17 para tainha. É válido ressaltar que no ano de 1960 foi desativada uma fábrica de Pesticidas no Município de Duque de Caxias, município este que beira em parte a Baía de Guanabara, e na ocasião foram abandonadas cerca de 300 toneladas de OCPs, entre eles o HCH (BRASIL, 2006; SILVA, 2009).

Estudo realizado na Indonésia investigando a presença de OCPs em mais de 25 espécies de peixes comestíveis, incluindo peixes marinhos e de água doce, também encontrou como principal isômero do HCH o γ -HCH, e associou sua prevalência em relação aos demais isômeros ao uso de Lindano na região de estudo (SUDARYANTO *et al.*, 2007). Semelhante também ao estudo realizado na Grécia, onde o γ -HCH foi encontrado em concentrações que variaram de 0,10 a 0,73 ng/g de p.u no músculo das duas espécies de pescado estudadas (*L. cephalus* e *B. cyclolepis*), seguido do isômero α -HCH e por último o β -HCH, que foram

encontrados apenas em amostras de uma das espécies estudadas (CHRISTOFORIDIS *et al.*, 2008).

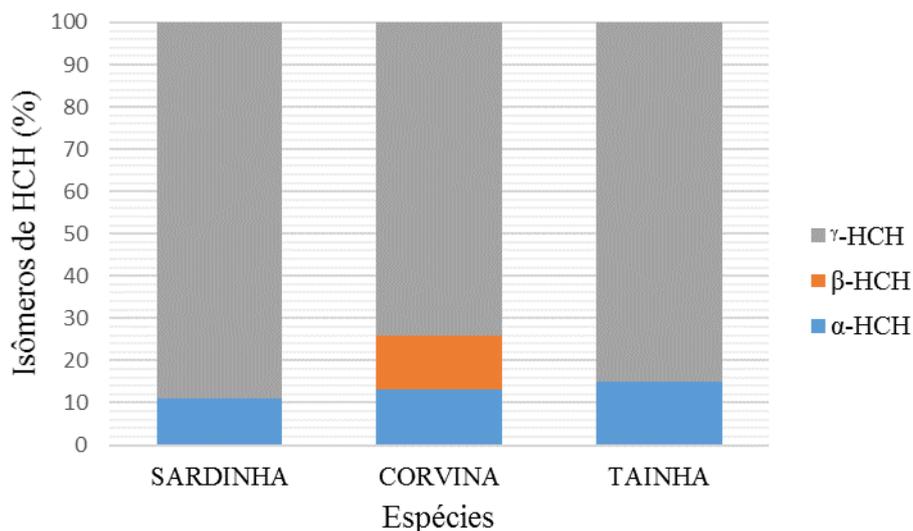


Figura 11: Distribuição dos Isômeros de HCH nas amostras de músculo das 3 espécies estudadas.

A presença do isômero β -HCH apenas nas amostras de corvina corrobora com o fato deste isômero apresentar a maior capacidade de bioacumulação na cadeia trófica em relação aos demais isômeros, já que entre as três espécies analisadas a corvina é a única que apresenta um amplo nicho trófico se alimentando inclusive de peixes menores (ASTDR, 2005).

Com relação aos isômeros do Clordano, nas amostras de sardinha e corvina estudadas a proporção do isômero *trans* é maior que a do *cis*, já nas amostras de corvina essa proporção se inverte (Fig. 12). No estudo realizado com amostras de corvina e tainha provenientes da Baía de Guanabara o isômero *trans* não foi encontrado em nenhuma das amostras, já o isômero *cis* foi encontrado nas amostras de corvina em concentração maior que nas amostras de tainha (DA SILVA *et al.*, 2016). Já outro estudo realizado na Baía de Guanabara que avaliou a contaminação de mexilhão por OCP encontrou proporções semelhantes ao atual trabalho em relação a sardinha e a tainha, ou seja, o *trans*-clordano em concentrações maiores que o *cis*-clordano (GALVAO *et al.*, 2012).

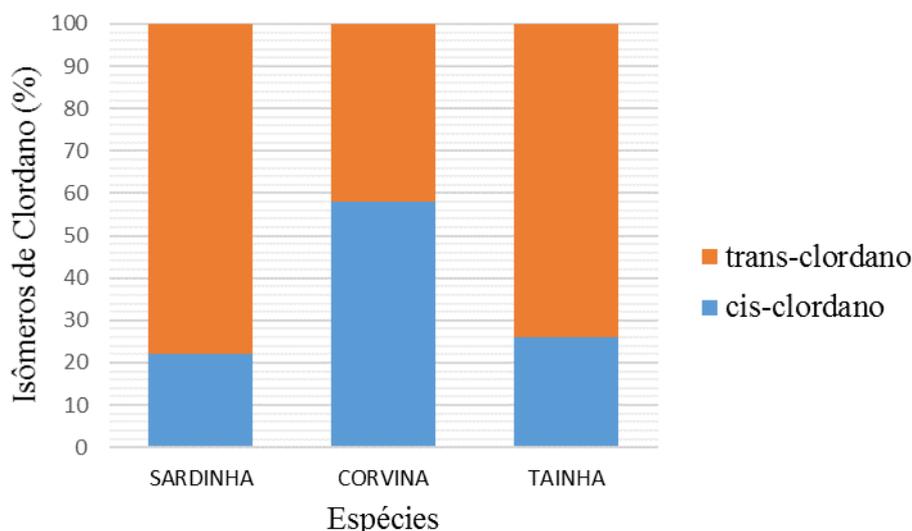


Figura 12: Distribuição dos Isômeros de Clordano nas amostras de músculo das 3 espécies estudadas.

Em relação aos pontos de coleta do presente estudo (Gradim, Barreto e Suruí), não foi encontrada diferença significativa entre os pontos em relação ao Σ OCP nas três espécies (Tabela 9). Esse resultado pode ser explicado não só devido ao número pequeno de amostras de cada espécie por ponto de coleta mas principalmente devido às características ambientais das espécies que percorrem toda a Baía ao longo do seu ciclo de vida, desta forma, o ponto onde cada amostra foi coletada não é capaz de interferir no conteúdo total de OCP (BRASIL, 2015).

Tabela 9: Comparação entre as médias \pm DP do Σ OCP entre as três localidades de coleta das amostras, utilizando teste de *Kruskal Wallis* e posterior Teste de *Dunn* com $p < 0,05$.

	Gradim	Barreto	Suruí	P
Sardinha	14,87 \pm 28,91 ^a <i>n</i> =6	2,65 \pm 2,34 ^a <i>n</i> =6	3,90 \pm 1,52 ^a <i>n</i> =6	0,5045
Corvina	4,12 \pm 2,70 ^a <i>n</i> =7	5,41 \pm 12,90 ^a <i>n</i> =7	14,97 \pm 13,46 ^a <i>n</i> =5	0,0567
Tainha	3,83 \pm 4,65 ^a <i>n</i> =6	0,58 \pm 0,49 ^a <i>n</i> =5	3,93 \pm 7,30 ^a <i>n</i> =5	0,0716

Letras diferentes na mesma linha diferem estatisticamente a nível de significância de 5% ($p < 0,05$), DP (Desvio Padrão), Σ OCP (Somatório de todos os pesticidas organoclorados).

O Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento estabelecia um limite máximo permitido de OCPs para amostras de pescado, que fazia parte do Programa de Controle de Resíduos em Pescado (PCRP) (MAPA, 2000). Atualmente estes dados são divulgados pelo Programa Setorial de Controle de Resíduos e Contaminantes em Carnes (PNCRC) que teve sua última versão no ano de 2011 com esses valores ajustados e o máximo permitido é de 15 ng/g de músculo de pescado para peixes de cultivo, o documento inclui apenas alguns OCPs e não inclui pescado de captura para essa classe de contaminantes (BRASIL, 2011). Nos Estados Unidos o órgão responsável por estabelecer esses parâmetros é o *Food and Drug Administration* (FDA) também com os parâmetros mais recentes divulgados no ano de 2011 (FDA, 2011). Nenhuma amostra no presente estudo excedeu os limites nacionais ou internacionais estabelecidos para a presença destes contaminantes nas amostras de pescado. Todos os limites estão expressos na Tabela 10.

Tabela 10: Limites máximos de OCPs estabelecidos pelas agências reguladoras brasileira e americana para amostras de pescado em ng/g p.u.

	PCRP (2000)	PNCRC (2011)	FDA (2011)
α -HCH	200	15	
β -HCH	200	15	
HCB	200		
γ -HCH (lindano)	2000		
Aldrin	200	15	300
Endrin	50	15	
Dieldrin	200		300
Mirex	100	15	100
Metoxicloro	3000		
DDT e metabólitos	1000		5000
Clordano	50		300
Heptacloro	200	15	300
δ -HCH		15	

As concentrações de OCPs encontradas nas amostras do presente trabalho são baixas comparadas a resultados referentes a outras espécies de pescado e de outras Baías, o que pode estar associado ao fato das espécies estudadas migrarem da Baía de Guanabara por uma longa extensão da costa litorânea brasileira, a sardinha-verdadeira é uma espécie cuja população se distribui na costa Sudeste brasileira que vai desde o Cabo de São Tomé/RJ até o cabo de Santa Marta Grande/SC (BRASIL,2011). No caso da corvina, a Baía de Guanabara representa

um importante estuário para os primeiros estágios de vida da espécie, sendo capturadas nesta Baía um percentual de aproximadamente 83% juvenis e um percentual menor de corvinas adultas (MULATO *et al.*, 2014). Como todos os compostos investigados no presente estudo são Poluentes Orgânicos Persistentes, logo, caracterizados pelo seu potencial de bioacumulação e biomagnificação, quanto mais jovem o organismo menores são as concentrações desses compostos acumuladas (UNEP, 2010).

É importante ressaltar a sobrecarga de efluentes industriais que a Baía de Guanabara recebe, impactada pela presença de cerca de 6000 indústrias situadas em suas margens, destacando-se duas refinarias de petróleo e outras indústrias petroquímicas que descarregam seus rejeitos diretamente na baía (FONSECA *et al.*, 2013). Outros trabalhos realizados na Baía de Guanabara investigando não só a presença de OCPs mas também de Bifenilas Policloradas (PCBs), uma outra classe de POP proveniente basicamente de resíduo industrial de capacitores e transformadores de energia, encontraram maiores concentrações do Σ PCB em relação ao Σ DDT, sugerindo um maior impacto industrial nessa área em relação ao impacto provocado pelos resíduos químicos da agricultura (Da SILVA *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2008; GALVAO *et al.*, 2012).

No trabalho realizado por Sudaryanto e colaboradores foi possível perceber a diferença entre a concentração de DDT e metabólitos em relação aos PCBs em amostras de peixes que foram coletadas na Indonésia em áreas urbanas e industrializadas em comparação a áreas urbanas. Nos pontos de coleta próximos a áreas industriais os PCBs foram predominantes, em contrapartida, nos peixes coletados próximos à áreas rurais e longe do parque industrial foi observada uma concentração significativamente maior de DDT e metabólitos (SUDARYANTO *et al.*, 2007).

Outro importante fator a ser considerado é a possibilidade de alteração na estrutura química destes contaminantes quando o alimento é submetido a algum tipo de processamento, como a cocção por exemplo. Estudo realizado por Figueiredo e colaboradores investigou a alteração da concentração de pesticidas organofosforados em amostras de pimenta (*Capsicum annuum*) durante diferentes tempos de cozimento, foi observada a redução no teor Metamidofós, Pirimifós, Malationa, Parationa, Terbufós, Triazofós e Clorpirifós à medida em que se aumenta o tempo de aquecimento, porém, os teores de forato, fentoato, etiona e pirazofós aumentaram consideravelmente com o aumento do tempo de cocção (FIGUEIREDO *et al.*, 2015).

Além da redução ou aumento da concentração destas substâncias durante o processamento tem-se também a possibilidade da mudança na estrutura da molécula, dando origem a outros metabólitos, mais ou menos tóxicos que a molécula inicial, como no caso do trabalho realizado por Vetter et al. (2015), onde foi avaliada a alteração na composição de salmão (*Salmo salar*, Linnaeus, 1758) enriquecido com decabromodifenil éter (BDE-209), é um produto químico utilizado como retardante de chama em uma série de equipamentos eletrônicos e devido a sua apolaridade e persistência é considerado um importante contaminante ambiental, os resultados mostraram que com o aumento do tempo de cozimento há uma redução no teor de BDE-209, em contrapartida existe um aumento de dibenzofuranos polibrominados (PBDFs), que apresentam maior toxicidade em relação a molécula inicial, ressaltando a importância de se conhecer as alterações destes compostos durante o processamento (VETTER *et al.*, 2015).

5.3 Estimativa de ingestão de OCPs decorrente do consumo de pescados

O estudo de avaliação do risco dietético mostra a exposição humana a contaminantes por meio da dieta, sendo comparado a um parâmetro toxicológico seguro, neste caso, a Ingestão Diária Aceitável (IDA). A IDA pode ser considerada como a quantidade máxima de substância que, ingerida diariamente durante toda a vida, parece não oferecer risco apreciável à saúde, à luz dos conhecimentos científicos atuais. Dessa forma, o risco pode existir quando a exposição ultrapassa esse parâmetro toxicológico (FAO, 2009).

Com relação ao %IDA com base na Estimativa diária de Ingestão é possível afirmar que nenhuma amostra excede o Limite de Segurança recomendado para adultos e para crianças, ou seja, nenhuma amostra apresenta algum contaminante que conferisse um %IDA > 100 para os contaminantes avaliados. Mesmo considerando-se a maior concentração do analito encontrado supondo assim o pior cenário possível. Dentre os pesticidas organoclorados que apresentaram o maior %IDA pode-se destacar o Metoxicloro para as três espécies, porém, ainda assim os valores encontrados foram abaixo de 1%, com 0,31%, 0,16% e 0,07% para sardinha, corvina e tainha respectivamente, quando se compara o risco relacionado a adultos e 0,62%, 0,32% e 0,14% para sardinha, corvina e tainha, respectivamente, comparando-se o risco relacionado ao consumo destas espécies de pescado por crianças.

Avaliando-se a abordagem de risco toxicológico baseado na IDA, leva-se em consideração não só o limite máximo de resíduo encontrado no alimento, mas o consumo do alimento em questão e também o peso corpóreo da população. Os resultados encontrados no presente trabalho são justificados pelos dados de concentração de OCP no pescado, desta forma, as baixas concentrações de contaminantes encontrados contribuíram para resultados favoráveis que não comprometem a saúde do consumidor.

Outro importante parâmetro levado em consideração é o consumo do alimento avaliado pela população em questão, logo, quanto maior o consumo do alimento contaminado maior o risco de se ultrapassar esse limite. A estimativa de consumo de pescado utilizada neste trabalho foi baseada na estimativa de consumo da população brasileira que é de 11,17 kg/habitante por ano, considerada aquém do recomendado pela FAO, que é de 12,0 Kg/habitante por ano (FAO, 2010). Os dados de consumo alimentar mudam de acordo com a região do país, desta forma, indivíduos na Região Norte do país poderiam estar mais expostos a contaminação devido ao maior consumo de pescado em relação as demais regiões do Brasil, além disso também existe diferença em relação as espécies de pescado que são ingeridas, na Região Norte por exemplo, há predominância do consumo de espécies de água doce, o que corrobora com a importância de estudos deste tipo em países continentais como o Brasil (BRASIL, 2014).

O peso corpóreo é levado em consideração já que os valores de IDA são calculados com base no peso corporal, logo, faixas da população de peso menor são mais facilmente suscetíveis de se ultrapassar esse limite toxicológico de segurança, o que fica claro quando se compara os dados de exposição em adultos e em crianças, por apresentarem menor faixa de peso corporal as crianças podem ser mais impactadas que adultos. A exposição a esses contaminantes pode resultar em danos permanentes se ocorrer durante o desenvolvimento pré-natal ou a infância, caracterizados como períodos biológicos de intenso desenvolvimento, assim como a maior propensão a desenvolver problemas comportamentais devido à exposição a OCPs no início da vida (FORNS *et al.*, 2016).

No atual trabalho também foi realizado um cálculo para estimar a quantidade em kg de pescado que deveria ser ingerida por dia para se alcançar os limites de segurança recomendado, e a menor quantidade verificada foi para a sardinha, sendo necessário o consumo de 10 kg deste peixe por dia para um adulto atingir o limite sugerido para Metoxicloro, já que este foi o contaminante encontrado em maior concentração. E para crianças seria necessário o consumo de aproximadamente 5 kg de sardinha por dia para atingir

o limite sugerido também para Metoxicloro. Desta forma, pode-se afirmar que o consumo de pescado proveniente da Baía de Guanabara é seguro em relação ao grupo de contaminantes estudado, já que os valores de consumo necessários para se alcançar o limite de segurança são irreais ao consumo humano.

No trabalho realizado por Galvão e colaboradores (2014), onde foi avaliada a estimativa de toxicidade do consumo de mexilhões provenientes da Baía de Guanabara para se alcançar os limites máximos de resíduos de OCP permitidos para esse alimento, chegou-se à conclusão de que seriam necessários a ingestão de cerca de 342 unidades de mexilhão para se atingir o limite sugerido para *p,p'*-DDT, visto que este foi o pesticida encontrado em maior concentração, também supondo o pior cenário possível. É válido ressaltar que para todas as estimativas realizadas foi considerado uma situação onde a única fonte de exposição a estes pesticidas organoclorados seria via consumo destas espécies de pescado, excluindo-se a possibilidade dos demais alimentos que compoem a dieta humana estarem contaminados com os mesmos pesticidas. Outro fato não considerado em estudos de estimativa de toxicidade é a ocorrência de exposição múltipla, que é a exposição simultânea a várias substâncias químicas na dieta e tem sido objeto de preocupação de órgãos reguladores, pois o efeito tóxico dessas substâncias pode ser aditivo, onde mais de um composto exerce o mesmo mecanismo de ação tóxica (POSE JUAN *et al.*, 2016).

6. CONCLUSÕES

Existem poucos estudos disponíveis na literatura atual acerca do conteúdo de OCPs em pescado destinado para consumo proveniente da Baía de Guanabara, ressaltando assim a importância do presente estudo ou da presente pesquisa.

As concentrações encontradas de OCPs nas amostras de sardinha-verdadeira, corvina e tainha foram baixas e nenhum composto excedeu o Limite Máximo de Resíduo permitido pelos órgãos reguladores nacionais e internacionais.

Entre os pesticidas investigados apenas dois metabólitos do DDT apresentaram diferença significativa entre as espécies. O *o,p'*-DDD foi encontrado em maior concentração nas amostras de sardinha em relação a corvina, o mesmo não foi encontrado nas amostras de Tainha. E o *o,p'*-DDT foi encontrado em maior concentração nas amostras de sardinha em relação a corvina e tainha.

O Metoxicloro foi o OCP encontrado em concentrações superiores aos demais compostos tradicionalmente encontrados nas três espécies estudadas e o *t,t'*-DDT foi o composto que apresentou maior frequência em todas as espécies, destacando-se a importância deste resultado por se tratar de um metabólito de recente descoberta e ser um dos trabalhos pioneiros na identificação e quantificação deste composto.

A proporção entre os metabólitos do DDT nas três espécies estudadas foi maior para o DDE, sugerindo não ser proveniente de uso recente deste contaminante. Assim como a proporção entre os isômeros do HCH, com a prevalência do isômero γ -HCH, indica que a contaminação por este composto na Baía de Guanabara é majoritariamente pelo emprego do Lindano.

Dados sobre a estimativa do risco toxicológico da ingestão de OCPs através do consumo de pescado proveniente da Baía de Guanabara afirmam que este consumo não apresenta risco a saúde humana, sendo, portanto, o pescado das espécies estudadas oriundo desta baía considerado seguro para consumo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for endosulfan. U.S. **Department of health and human services**. Public Health Service. 2015. 376 p. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>>. Acesso em 07 out. 2015.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for DDT, DDE, and DDD. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Department of Health and Human Services**. p.403. 2002. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf>>

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Department of Health and Human Services**. 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp43.pdf>>

AGUILAR, A. Relationship of DDE/IEDDT in Marine Mammals to the Chronology of DDT Input into the Ecosystem. *Can. J. Fisheries and Aquatic Sciences*, v. 41, n. 6, p. 840-844, 1984. Disponível em: < <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/f84-100?journalCode=cjfas#citart1> >.

AKAN, J. C. et al. Organochlorine Pesticide Residues in Fish Samples from Alau Dam, Borno State, North Eastern Nigeria. **Environmental & Analytical Toxicology**, v. 3, n. 3, p. 171, 2013. Disponível em: < <http://www.omicsonline.org/organochlorine-pesticide-residues-in-fish-samples-from-alau-dam-borno-state-north-eastern-nigeria-2161-0525.1000171.pdf> >.

ALMEIDA, F. V. et al. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 1976-1985, 2007. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000800033&nrm=iso >.

AMATO, C. D.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (Dicloro Difenil Tricoloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental-Uma Revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 995-1002, 2002. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000600017 >.

ANDROUTSOPOULOS, V. P. et al. A mechanistic overview of health associated effects of low levels of organochlorine and organophosphorous pesticides. **Toxicology**, v. 307, p. 89-94, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300483X12003502> >.

ANTONIJEVIC, B. et al. Risk characterization for mercury, dichlorodiphenyltrichloroethane and polychlorinated biphenyls associated with fish consumption in Serbia. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 10, p. 2586-2593, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691511003231> >.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA (ABRASCO). **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. Disponível em: <<http://abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/>>. Acesso em: 21 set. 2015.

AYLWARD, L. L. et al. Biomonitoring equivalents for hexachlorobenzene. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 58, n. 1, p. 25-32, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273230010000954> >.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.

BARROSO, R. M.; WIEFELS, A. C. O mercado de pescado na região metropolitana do Rio de Janeiro. Série: O mercado do pescado nas grandes cidades latino-americanas. **Infopesca**. 2010. Disponível em: <<http://www.infopesca.org/sites/default/files/complemento/publilibreacceso/287/mercado-rio-de-janeiro-final.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2015.

BINELLI, A.; PROVINI, A. DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore. **Chemosphere**, v. 52, n. 4, p. 717-723, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503001887> >.

BOOTH, S. et al. Global deposition of airborne dioxin. **Marine Pollution Bulletin**, v. 75, n. 1-2, p. 182-186, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13004281> >.

BOTARO, D. et al. Organochlorine pesticides residues in feed and muscle of farmed Nile tilapia from Brazilian fish farms. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 9, p. 2125-2130,

2011. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691511002390>>.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Nota Técnica sobre a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo lindano. **Gerência Geral de Toxicologia**, 2006. Disponível em: <
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c99bf100474595769d6bdd3fbc4c6735/lindano.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 30 set. 2015

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos-PARA. **Gerência Geral de Toxicologia**. Brasília, out. 2010. Disponível em: <
http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d67107004634368583a5bfec1b28f937/Relat%C3%B3rio+PARA+2012+2%C2%AA+Etapa+--+17_10_14-Final.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 28 out. 2015

BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Nota técnica sobre a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo Lindano. **Gerencia Geral de Toxicologia**. 7p. 2006. Disponível em: <
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117797/lindano.pdf/39f519f7-ee51-4fd8-9528-23c1826ce2be?version=1.0>>

BRASIL. **Economia e Emprego**. “Agrotóxico endosulfan será totalmente banido do Brasil até 2013”. Maio 2011. Disponível em: <
<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2011/05/agrotoxico-endosulfan-sera-totalmente-banido-do-brasil-ate-2013>>. Acesso em: 20 ago. 2015.

BRASIL. FUNDAÇÃO INSTITUTO DE PESCA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (FIPERJ). Governo do Estado do Rio de Janeiro. Relatório Final, 2014. Disponível em: <
http://www.fiperj.rj.gov.br/fiperj_imagens/arquivos/revistarelatorios2014.pdf>. Acesso em: 15 set. 2015.

BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saúde 2013**. Percepção do estado de saúde, estilos de vida e doenças crônicas. Diretoria de pesquisas. Ministério da saúde. Fiocruz. Rio de Janeiro, 2014. 181p.

Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/pns/2013/default.shtm>>.
Acesso em: 28 out. 2015.

BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009: Antropometria e Estado Nutricional de Crianças, Adolescentes e Adultos no Brasil.** Coordenação de Trabalho e Rendimento, Rio de Janeiro, 2010. 130 p. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_encaa/pof_20082009_encaa.pdf>. Acesso em: 12 out. 2015.

BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Plano de Gestão para o uso sustentável de Sardinha-verdadeira (Sardinella brasiliensis) no Brasil.** Série Plano de Gestão dos Recursos Pesqueiros, 5. Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/plano_gestao_sardinha_verdadeira_2011.pdf>.
Acesso em: 24 set. 2015.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).** Resultado Geral do Monitoramento PNCRC ano de 2014. Portaria DAS nº22, de 07 de abril de 2015. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/CRC/Publicacao%20resultados%20PNCRC%202014f.pdf>. Acesso em: 28 out. 2015.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Programa de Controle de Resíduos em Pescado – PCRP.** 2000. Disponível em: < <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=11054>>

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Programa Setorial de Controle de Resíduos e Contaminantes em Carnes – PNCRC.** 2011. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/CRC/IN%2024%20-%20PNCRB%202011%20-%20VERSAO%20-%204-8-2011%20enviado%20para%20publica%C3%A7%C3%A3o.pdf>

BRASIL. **Ministério da Agricultura.** Portaria n. 329 de 02 de setembro de 1985. Proíbe em todo o território nacional a comercialização, o uso e a distribuição de produtos agrotóxicos organoclorados destinados á agropecuária. Diário Oficial da República Federativa do Brasil,

Brasília. 1985. Disponível em: <
<http://www.vieiracastro.com.br/legislacao/Portaria%20MA%20n%C2%BA%20329-85.pdf>>.
Acesso em: 28 out. 2015.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura (MAPA). **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura. Brasília: Ministério da Pesca e Aquicultura**, 2013. Disponível em: <http://www.mpa.gov.br/files/docs/Boletim_MPA_2011_pub.pdf>. Acesso em: 15 set. 2015

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura (MAPA). **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura. Brasília: Ministério da Pesca e Aquicultura**, 2012. Disponível em: <http://www.mpa.gov.br/files/docs/Informacoes_e_Estatisticas/Boletim%20Estat%C3%ADstico%20MPA%202010.pdf>. Acesso em: 15 set. 2015.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura (MAPA): **1º Anuário Brasileiro da Pesca e Aquicultura**, 2014. Disponível em: <
http://formsus.datasus.gov.br/novoimgarq/16061/2489520_218117.pdf>. Acesso em: 12 de nov. 2016.

BRASIL. MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA (MPA). **Plano de Gestão para o uso sustentável da Tainha, Mugil liza Valenciennes, 1836, no Sudeste e Sul do Brasil.** Ministério do Meio Ambiente. 2011. Disponível em: <
http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/biblioteca/download/relatorio_de_ordenamento/tainha/rel_2015_plano_gestao_tainha_mpa_mma_revisado.pdf>

CARVALHO, C. V. A. Exigência protéica de juvenis de tainha *Mugil platanus*. 2008. 42 f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura) - Programa de Pós Graduação em Aquicultura, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/2679>>. Acesso em: 24 set. 2015.

CASTELLO, J. P. Síntese sobre distribuição, abundância, potencial pesqueiro e biologia da sardinha verdadeira (*Sardinella brasiliensis*). Avaliação do Potencial Sustentável de Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva MMA-REVIZEE. **Análise/Refinamento de Dados sobre Prospecção Pesqueira.** Departamento de Oceanografia. Fundação Universidade do Rio Grande, 2006, 15 p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/revizee/_arquivos/sinsard.pdf>. Acesso em: 12 out. 2015.

CHAIJAN, M. et al. Chemical compositions and characteristics of farm raised giant catfish (*Pangasianodon gigas*) muscle. *LWT - Food Science and Technology*, v. 43, n. 3, p. 452-457, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643809002710>>.

CHRISTOFORIDIS, A. et al. Organochlorine and mercury contamination in fish tissues from the River Nestos, Greece. *Chemosphere*, v. 70, n. 4, p. 694-702, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507008399>>.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Ficha de Informação Toxicológica – FIT. Clordano**. Jan. 2012. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/47/2013/11/Clordano.pdf>>. Acesso em: 07 out. 2015.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Valores de referência de toxicidade para a saúde humana, Aldrin, dieldrin e endrin**. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 2008. Disponível em: <<http://www.cve.saude.sp.gov.br/htm/doma/pdf/2008CETESB%20Aldrin%20D.pdf>>. Acesso em 7 out. 2015.

CONNELL, D. W. et al. Persistent Lipophilic Contaminants and Other Chemical Residues in the Southern Hemisphere. Critical Reviews in *Environmental Science and Technology*, v. 29, n. 1, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10643389991259173>>.

DA SILVA, A. M. F. et al. Organochlorines and polychlorinated biphenyl environmental pollution in south coast of Rio De Janeiro state. *Marine Pollution Bulletin*, v. 108, n. 1–2, p. 325-331, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16301953>>.

DA SILVA, A. M. F. et al. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Edible Fish Species and Dolphins from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 70, n. 6, p. 1151-1157, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00128-003-0102-5>>.

DALLAIRE, R. et al. Exposure to organochlorines and mercury through fish and marine mammal consumption: Associations with growth and duration of gestation among Inuit

newborns. **Environment International**, v. 54, p. 85-91, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412013000330> >.

DU, Z.-Y. et al. Risk–benefit evaluation of fish from Chinese markets: Nutrients and contaminants in 24 fish species from five big cities and related assessment for human health. **Science of The Total Environment**, v. 416, p. 187-199, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711014288> >.

EC - European Commission, 2000. Directorate General Health and Consumer Protection. Quality control procedures for pesticide residue analysis. North Yorkshire, 30 p. (Documento SANCO /3103/00, second edition).

ENDO, J.; ARITA, M. Cardioprotective mechanism of omega-3 polyunsaturated fatty acids. **Journal of Cardiology**, v. 67, n. 1, p. 22-27, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0914508715002300> >.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Emerging and Novel Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food. **EFSA Journal**, v. 10, n. 10, 133 p. 2013. Disponível em: < http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/2908.pdf >. Acesso em: 12 out. 2015.

FERREIRA, C.; DE-OLIVEIRA, A. C. A. X.; PAUMGARTTEN, F. J. R. Serum concentrations of DDT and DDE among malaria control workers in the Amazon region. **Journal of Occupational Health** v. 53, n. 2, p. 115 - 122, 2011. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21233591> >

FIGUEIREDO, V. O. et al. Organophosphorus Pesticides Residues in Cooked Capsicum annum. **Chemical Engineering Transactions**, v. 44, p. 241-246, 2015. Disponível em: < <http://www.aidic.it/cet/15/44/041.pdf> >.

FONSECA, E. M. et al. Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): Evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 161-168, 20137714. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771413002163> >.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed.** FAO Plant, production and protection paper n° 197, 2nd ed. Rome, 2009. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/FAO_manual2nded_Oct07.pdf>. Acesso em: 12 out. 2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Fisheries and Aquaculture Department:** National Aquaculture Sector Overview Brazil, 2010. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/countrysector/naso_brazil/en>. Acesso em: 16 set. 2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Fisheries and Aquaculture Department.** Search Aquatic Species Fact Sheets. Disponível em: <<http://www.fao.org/fishery/species>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance.** U. S. Department of Health and Human Services Public Health Service. P.468. 2011. Disponível em: <<http://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceRegulation/UCM251970.pdf>>

FORNS, J. et al. Novel application of statistical methods for analysis of multiple toxicants identifies DDT as a risk factor for early child behavioral problems. **Environmental Research**, v. 151, p. 91-100, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116302973>>.

GALVAO, P. et al. Distinct bioaccumulation profile of pesticides and dioxin-like compounds by mollusk bivalves reared in polluted and unpolluted tropical bays: Consumption risk and seasonal effect. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 2040-2048, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814612006437>>.

GALVAO, P. et al. Partition of organochlorine concentrations among suspended solids, sediments and brown mussel *Perna perna*, in tropical bays. **Chemosphere**, v. 114, p. 9-15, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351400441X>>.

HE, K. Fish, Long-Chain Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids and Prevention of Cardiovascular Disease—Eat Fish or Take Fish Oil Supplement? **Progress in Cardiovascular Diseases**, v. 52, n. 2, p. 95-114, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0033062009000401>>. Acesso em: 2009/10//.

IBASE. **Pesca na Baía de Guanabara cai 62%**. Canal Ibase, abr. 2014. Disponível em: <<http://www.canalibase.org.br/pesca-na-baia-cai-62-em-dez-anos/>>. Acesso em: 12 out. 2015.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Agents Classified by the IARC Monographs**, Volumes 1–113, 2015. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>>. Acesso em: 03 out. 2015.

JARMAN, W. M.; BALLSCHMITER, K. From coal to DDT: the history of the development of the pesticide DDT from synthetic dyes till Silent Spring. **Endeavour**, v. 36, n. 4, p. 131-142, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160932712000634>>.

KRIS-ETHERTON, P. M.; HARRIS, W. S.; APPEL, L. J. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. . **Circulation**, v. 106, n. 21, p. 2747-2757, 2002. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12438303>>.

LANGER, P. The impacts of organochlorines and other persistent pollutants on thyroid and metabolic health. **Frontiers in Neuroendocrinology**, v. 31, n. 4, p. 497-518, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0091302210000567>>.

LEE, I. et al. Developmental neurotoxic effects of two pesticides: Behavior and neuroprotein studies on endosulfan and cypermethrin. **Toxicology**, v. 335, p. 1-10, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300483X15300056>>.

LIU, W. et al. Transport of Semivolatile Organic Compounds to the Tibetan Plateau: Spatial and Temporal Variation in Air Concentrations in Mountainous Western Sichuan, China. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 5, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es902764z>>.

LOOMIS, D. et al. Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **The Lancet Oncology**, v. 16, n. 8, p. 891-892, 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470204515000819> >.

MAHMOUD, A. F. A. et al. Distribution and health risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) residue in edible cattle tissues from northeastern part of Egypt: High accumulation level of OCPs in tongue. **Chemosphere**, v. 144, p. 1365-1371, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515302149> >.

MAZZEO, M. et al. Fish authentication by MALDI-TOF mass spectrometry. **J Agric Food Chem.**, v. 56, n. 23, p. 11701-11706, 2008. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19007297> >.

MENDOZA-CARRANZA, M.; VIEIRA, J. Whitemouth croaker *Micropogonias furnieri* (Desmarest, 1823) feeding strategies across four southern Brazilian estuaries. **Aquatic Ecology**, v. 42, n. 1, p. 83, 2007. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10452-007-9084-4> >.

MIRANDA, A. L. et al. Bioaccumulation of chlorinated pesticides and PCBs in the tropical freshwater fish *Hoplias malabaricus*: Histopathological, physiological, and immunological findings. **Environment International**, v. 34, n. 7, p. 939-949, 2008. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412008000251> >.

MREMA, E. J. et al. Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. **Toxicology**, v. 307, p. 74-88, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300483X1200412X> >.

MULATO, I. P.; CORRÊA, B.; VIANNA, M. DISTRIBUIÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE *Micropogonias furnieri* (PERCIFORMES, SCIAENIDAE) EM UM ESTUÁRIO TROPICAL NO SUDESTE DO BRASIL. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 41, n. 1, 2014. Disponível em: < ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/41_1_1-18.pdf >.

MUMTAZ, M. et al. Human health risk assessment, congener specific analysis and spatial distribution pattern of organochlorine pesticides (OCPs) through rice crop from selected districts of Punjab Province, Pakistan. **Science of The Total Environment**, v. 511, p. 354-361, 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971401732X> >.

PADULA, D. et al. Australian seafood compositional profiles: A pilot study. Vitamin D and mercury content. **Food Chemistry**, v. 193, p. 106-111, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614017865> >.

POSE-JUAN, E.; FERNÁNDEZ-CRUZ, T.; SIMAL-GÁNDARA, J. State of the Art on Public Risk Assessment of Combined Human Exposure to Multiple Chemical Contaminants. **Trends in Food Science & Technology**, p. 68, 2016.

PUERTAS, R. et al. Prenatal exposure to mirex impairs neurodevelopment at age of 4 years. **NeuroToxicology**, v. 31, n. 1, p. 154-160, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0161813X0900223X> >.

ROSENFELDER, N. et al. Thorough analysis of polyhalogenated compounds in ray liver samples off the coast of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 379-389, 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-011-0569-2> >.

SILVA, G. R. Níveis de Agrotóxicos Organoclorados e Perfil Alimentar na Cidade dos Meninos Duque de Caxias, RJ, Brasil, entre 2003 e 2004. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://arca.icict.fiocruz.br/handle/icict/2399>>. Acesso em: 03 out. 2015.

SOUZA, A. S. D. et al. 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**, v. 73, n. 1, p. S186-S192, 2008. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508003068> >.

STRANDBERG, B. et al. Concentrations, biomagnification and spatial variation of organochlorine compounds in a pelagic food web in the northern part of the Baltic Sea. **Science of The Total Environment**, v. 217, n. 1-2, p. 143-154, 1998. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969798001739> >.

SUDARYANTO, A. et al. Levels and distribution of organochlorines in fish from Indonesia. **Environment International**, v. 33, n. 6, p. 750-758, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412007000268> >.

TORRES, J. P. M. et al. Persistent toxic substances in the Brazilian Amazon: contamination of man and the environment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20 n. 6, p. 1175-1179, 2009. ISSN 1678-4790. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532009000600024> >.

TSUKINO, H. et al. Fish intake and serum levels of organochlorines among Japanese women. **Science of The Total Environment**, v. 359, n. 1–3, p. 90-100, 2006. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969705003219> >.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs)**; The 9 new POPs: An introduction to the nine chemicals added to the Stockholm Convention by the Conference of the Parties at its fourth meeting, 2010. Disponível em: <<http://chm.pops.int/Implementation/NewPOPs/Publications/tabid/695/Default.aspx>>. Acesso em: 29 jul. 2015.

VETTER, W. et al. Formation of polybrominated dibenzofurans (PBDFs) after heating of a salmon sample spiked with decabromodiphenyl ether (BDE-209). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 19, p. 14530-14536, 2015. ISSN 1614-7499. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3267-z> >.

VIEIRA, M. F. P. Determinação de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn e Zn em Tainha (*Mugil brasiliensis*) nos estuários potiguares. 2007. 184 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/17686>>. Acesso em: 25 set. 2015.

VISENTAINER, J. V. et al. Lipid Content and Fatty Acid Composition of 15 Marine Fish Species from the Southeast Coast of Brazil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 543-547, 2007. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-007-1070-4> >.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) **Inventory of IPCS and other WHO pesticide evaluations and summary of toxicological evaluations performed by the Joint**

Meeting on Pesticide Residues (JMPR) through 2009, 2011. Disponível em: <
http://www.who.int/ipcs/publications/jmpr/pesticide_inventory_edition10.pdf>

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Global Environment Monitoring System/Codex Alimentarius Commission.** Guidelines for predicting dietary intake of pesticides residues, Geneva, 1997. Disponível em: <
http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/rueckst_who_diet_intake_en_pdf?__blob=publicationFile&v=3>. Acesso em: 12 out. 2015.