

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA CÂMARA DE SOUZA

**POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (POPs) EM AMOSTRAS DE
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO LITORAL PARANAENSE**

PONTAL DO PARANÁ

2015

AMANDA CÂMARA DE SOUZA

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (POPs) EM AMOSTRAS DE
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO LITORAL PARANAENSE

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Acadêmico Supervisionado como requisito parcial à conclusão do Curso de Graduação em Oceanografia, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciência da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. César de Castro Martins

Co-orientadora: MSc. Josilene da Silva.

PONTAL DO PARANÁ

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SiBi - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar
Liliam Maria Orquiza - CRB-9/712

S729p Souza, Amanda Câmara
Poluentes orgânicos persistentes (POPs) em amostras de sedimentos superficiais do litoral paranaense. / Amanda Câmara Souza. – Pontal do Paraná, 2015.
60 f.; 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins.
Co-orientadora: MSc. Josilene da Silva.

Monografia (graduação) - Curso de Oceanografia, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Compostos organoclorados (OCs). 2. Difenis éter polibromados (PBDEs). 3. Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP). I. Título. II. Martins, César de Castro. III. Silva, Josilene da. IV. Universidade Federal do Paraná.


CDD 551.3

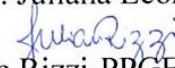
TERMO DE APROVAÇÃO


Amanda Camara de Souza


“Poluentes orgânicos persistentes (POPs) em amostras de sedimentos superficiais do litoral paranaense”

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Prof.^a.Dr.^a. Juliana Leonel-UFBA


Dra. Juliane Rizzi-PRGERHA/UFPR


Prof.^a.MSc. Ana Lúcia Lindroth Dauner-CEM/UFPR


MSc. Josilene da Silva-IO/USP
Prof. Dr. César de Castro Martins- CEM/UFPR

Presidente

Pontal do Paraná, 10 de dezembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Solange e Reginaldo, ao melhor irmão, Rodrigo, e aos meus queridos avós, sem eles nada disso seria possível, obrigada pelo carinho, apoio e compreensão.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. César de Castro Martins pela oportunidade de realização deste trabalho, aprendizado, por todo o apoio e disposição em me ajudar. À minha co-orientadora, a MSc. Josilene Silva, sobretudo pelos ensinamentos da parte laboratorial.

À todas as “LaGPoM girls”, principalmente a Dóris, Ana Lúcia, Ana Carol, Aline e a Fer, por toda a parceria e por me ajudar sempre que precisei.

À todos os funcionários e professores do CEM que direta e indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

À todo o GRR2011 e agregados, especialmente às pessoas corajosas que moraram comigo e aqueles que sempre estiveram por perto em todos os momentos. Obrigada pelos churrascos, partidas de tranca, brigas no truco, composições maravilhosas, estudos pré provas, eventos de entrega de qualquer coisa, por levar tudo com muito bom humor e por tornar minha vida em Pontal mais feliz.

Aos amigos de Jales e Maringá que mesmo longe estavam de prontidão para o que eu precisasse.

Agradeço também ao CNPq e à Fundação Araucária pelas bolsas de Iniciação Científica e pelos recursos financeiros utilizados nas análises.

RESUMO

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) estão entre os principais contaminantes orgânicos que ocorrem nos ecossistemas marinhos, por causa de suas características lipofílicas, persistência, estabilidade química e potencial de bioacumulação e biomagnificação. São introduzidos nesses ambientes através da descarga de efluentes domésticos e industriais, rios, escoamento continental e precipitação atmosférica. A região de estudo foi o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) (25°30'S, 48°25'O), Atlântico Sudoeste, Brasil. Escolhida devido a sua importância ecológica, com uma ampla diversidade de ambientes e, conseqüentemente, de espécies, sendo necessário um monitoramento e preservação da qualidade ambiental. Além disso, abriga o maior porto de grãos da América Latina, indústrias extrativistas e de transformação, terminais de combustíveis e atividades agrícolas, consideradas fontes de diversos tipos de contaminantes. O objetivo desse trabalho foi determinar a concentração de bifenilas policloradas (PCBs), pesticidas organoclorados (OCPs) e difenis éter polibromados (PBDEs) e avaliar um gradiente de concentração por POPs, a partir de 32 amostras de sedimentos superficiais, abrangendo quatro setores do CEP: (i) Baía de Paranaguá; (ii) Baía de Antonina; (iii) Baía de Laranjeiras, e; (iv) desembocaduras do CEP e áreas adjacente. As amostras passaram por um processamento inicial (secagem, maceração, extração e purificação) e, em seguida, foi realizada a determinação dos contaminantes através da cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG-MS). As concentrações de PCBs e OCPs totais variaram entre $<0,05$ e $4,78 \text{ ng g}^{-1}$ e $<0,05$ e $4,41 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente. Os valores de PBDEs ficaram abaixo do limite de detecção do método ($<0,05 \text{ ng g}^{-1}$). Analisando a distribuição horizontal de todos os POPs, houve um gradiente decrescente de concentração, a partir do eixo leste-oeste (setor i e ii), seguido do eixo norte-sul (setor iii), o setor iv, local mais afastado das atividades antrópicas. As maiores concentrações foram encontradas na baía de Paranaguá, e também nas desembocaduras dos rios das baías de Antonina e Laranjeiras, bem como locais de sedimentos mais finos. Sendo que os PCBs ficaram restritos aos pontos próximos aos centros urbanos e industriais do CEP, no eixo leste-oeste, já os OCPs apresentaram-se distribuídos por toda a região. Os resultados também indicaram que o CEP recebe uma baixa contribuição de POPs, com níveis correspondentes aos encontrados em regiões de baixa influência antrópica. Esses valores podem estar relacionados com a proibição dos POPs desde 1971. Os processos de remoção de contaminantes desse ambiente também devem influenciar nas baixas concentrações. Destaca-se a importância da geração de dados sobre esses contaminantes, que permanecem por longos períodos no ambiente, causando efeitos sobre a biota e podem retornar ao ambiente através da remobilização de sedimentos depositados em períodos de maior uso destes contaminantes.

Palavras-Chave: Compostos organoclorados (OCs). Difenis éter polibromados (PBDEs). Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP).

ABSTRACT

Persistent organic pollutants POPs are the main organic contaminants that occur in marine environment due specific properties as liposolubility, persistence, chemical stability and toxicity. The sources of input by these compounds are industrial and urban sewage discharge, irregular disposed solid waste areas, riverine input, atmospheric precipitation and continental runoff. The study area is the Paranaguá Estuarine System (PES) (25°30'S, 48°25'W), SW Atlantic, Brazil, chosen by its ecological importance, with a great diversity of environments and species, and to host the largest grain-shipping port in Latin America, extractive and manufacturing industries, fuel terminals and agricultural activities. In this study was provide information about the occurrence and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ether (PBDEs) and was evaluate a concentration gradient of these compounds in surface sediments of the PES. Thirty-two samples were collected along four sites: (i) Paranaguá Bay; (ii) Antonina Bay; (iii) Laranjeiras Bay, and; (iv) north and south entrance of the PES and adjacent areas. Samples were extracted in Soxhlet apparatus, purified by alumina adsorption chromatography column and quantified by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). The concentrations of total PCBs and OCPs ranged from <0.05 and 4.78 ng g⁻¹ and <0.05 and 4.41 ng g⁻¹, respectively. PBDE values were below the detection limits. A decrease gradient concentration between the east-west axis (sites i and ii), followed by sites iii and iv, with little anthropogenic activities, was verified by the concentrations of total POPs. Also, the values are mainly associated with the fine fractions (silt and clay) of the sediments and to the sector that are located near riverine inputs and Paranaguá Bay. Generally, PCBs were restricted at the sites near the urban and industrial centers of the PES, east-west axis, and OCPs were found throughout the area. The results indicate that the PES presented low levels of POPs and these concentrations were comparable to those detected in remote and pristine areas. It may reflect the prohibition of the uses and production of POPs since 1971 in Brazil. Besides, removal processes should influence in low concentrations. It is important to understand the distribution of these compounds worldwide; due to its high stability and persistence, they remain in the environment for a long time causing damage to the biota, besides compounds deposited in the sediment during periods of increased use, can return to the environment by remobilization.

Keyword: Organochlorine compounds (OCs). Polybrominated diphenyl ether (PBDEs). Paranaguá Estuarine System (PES).

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DDT E SEUS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO DDE (ESQUERDA) E DDD (DIREITA).	19
FIGURA 2: ESTRUTURA MOLECULAR DOS PCBs, ONDE $1 \leq n \leq 10$	22
FIGURA 3: ESTRUTURA MOLECULAR DOS PBDEs, ONDE $m+n \leq 10$	23
FIGURA 4: MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.	25
FIGURA 5: BATIMETRIA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (EM METROS).	26
FIGURA 6: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.	27
FIGURA 7: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA REGIÃO DA DESEMBOCADURA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ E ÁREAS ADJACENTES.	28
FIGURA 8: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA REGIÃO DA DESEMBOCADURA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ E ÁREAS ADJACENTES.	30
FIGURA 9: FLUXOGRAMA RESUMINDO OS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS POPs.	31
FIGURA 10: \sum POP _s (PCBs+OCPs+PBDEs) (EM ng g ⁻¹) E MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES NOS QUATRO SETORES ESTUDADOS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR.	42
FIGURA 11: MAPA COM A DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE POPs EM ng g ⁻¹ NOS PONTOS ANALISADOS.	43
FIGURA 12: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g ⁻¹) NO CANAL DA COTINGA.	44
FIGURA 13: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g ⁻¹) NA BAÍA DE ANTONINA.	45
FIGURA 14: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g ⁻¹) NA BAÍA DAS LARANJEIRAS.	46
FIGURA 15: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g ⁻¹) NAS DESEMBOCADURAS NORTE E SUL E NA PLATAFORMA RASA PARANAENSE.	47

FIGURA 16: PORCENTAGENS DE DDTs NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.	49
FIGURA 17: PORCENTAGENS DE HCHs NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.....	51
FIGURA 18: COMPARAÇÃO ENTRE Σ PCBs E Σ OCPs EM TODOS OS PONTOS AMOSTRADOS.	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO ALDRIN.	16
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO DIELDRIN.....	16
TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO ENDRIN.....	17
TABELA 4: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO CLORDANO.	17
TABELA 5: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO HEPTACLORO.....	18
TABELA 6: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO ENDOSSULFAN.	18
TABELA 7: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO p,p' DDT.	19
TABELA 8: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO METOXICLORO.....	20
TABELA 9: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO MIREX.	20
TABELA 10: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO γ -HCH.....	21
TABELA 11: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO HCB.....	21
TABELA 12: CONCENTRAÇÕES DE OCPs TOTAIS (EM ng g^{-1}) EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.....	36
TABELA 13: CONCENTRAÇÕES DE PCBs TOTAIS (EM ng g^{-1}) EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.....	38
TABELA 14: VALORES MÁXIMOS OBTIDOS NESSE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM VALORES GUIA DA RESOLUÇÃO CONAMA 454/2012.....	41
TABELA 15: COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES MÍNIMAS E MÁXIMAS OBTIDAS DE POPs NESTE ESTUDO COM NÍVEIS DE OUTRAS REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 COMPOSTOS ORGANOCLORADOS (OCs).....	14
2.1.1 Pesticidas organoclorados (OCPs)	16
2.1.2 Bifenilas policloradas (PCBs)	21
2.2 DIFENIS ÉTER POLIBROMADOS (PBDEs).....	23
3 HIPÓTESE	24
4 OBJETIVO	24
5 ÁREA DE ESTUDO	24
6 MATERIAL E MÉTODOS	29
6.1 AMOSTRAGEM	29
6.2 CUIDADOS LABORATORIAIS.....	30
6.3 MÉTODO ANALÍTICO.....	30
6.4 QUANTIFICAÇÃO E CONTROLE ANALÍTICO.....	32
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
7.1 NÍVEIS DE POPs NO CEP.....	34
7.2 DISTRIBUIÇÃO HORIZONTAL DE POPs NO CEP.....	42
7.3 ORIGEM DE POPs	48
7.4 NÍVEIS DE POPs NO BRASIL E NO MUNDO.....	52
8 CONCLUSÃO	54
9 REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

A poluição marinha pode ser definida como “*a introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energia no meio marinho que resultam em efeitos deletérios como prejuízo aos recursos vivos; prejuízo à saúde humana; dificuldade das atividades marítimas; impedimento da utilização da água para os fins adequados e redução das amenidades*” (ICES - *International Commission for the Exploitation of the Seas*). Entre os principais agentes poluidores estão os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os elementos metálicos (BAIRD, 2002).

Os POPs são assim chamados por possuírem alta persistência no ambiente, gerado pela baixa solubilidade em água e alta solubilidade em lipídios, o que facilita sua acumulação nos seres vivos, principalmente no tecido adiposo. Possuem longo tempo de meia-vida, aumentando o potencial de bioacumulação e biomagnificação através das cadeias tróficas. São tóxicos e capazes de serem transportados por longas distâncias, sendo presentes até mesmo nos lugares mais isolados do mundo (RITTER et al., 1995).

Essas características, combinadas com a ampla utilização desses compostos, representam ameaças significativas e crescentes à saúde humana e ao meio ambiente. Com o intuito de propor medidas de regulação e proibição da produção e uso dos POPs, foi realizada a Convenção de Estocolmo, na Suécia, em 2001. Organizada pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA ou, em inglês, *United Nations Environment Programme*, UNEP), que recebeu representantes de 90 países, incluindo o Brasil. O principal resultado da Convenção de Estocolmo foi estabelecer um grupo de 12 compostos ou classes de compostos considerados prioritários para controle e proibição de uso, onde se incluem as bifenilas policloradas (PCBs), as dibenzodioxinas policloradas (PCDDs), dibenzofuranos policlorados (PCDFs) e pesticidas organoclorados (OCPs), a citar: aldrin, dieldrin, endrin, clordano, dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex e toxafeno. Vários poluentes foram adicionados posteriormente a esta lista, entre eles estão o hexaclorociclohexano (HCH), o clordecone, os difenis éter polibromados (PBDEs) e endosulfan (UNEP, 2015).

A entrada desses contaminantes no ambiente marinho acontece principalmente via precipitação atmosférica, efluentes industriais e urbanos,

descargas de rios e escoamento continental. Os POPs podem ser despejados diretamente ou serem transportados a longas distâncias por espécies migratórias contaminadas, correntes oceânicas e transporte atmosférico (D'AMATO et al., 2002; SILVA et al., 2007).

A natureza hidrofóbica e os coeficientes de partição elevados geram uma tendência desses compostos a se adsorverem ao material particulado e se depositarem nos sedimentos superficiais, apresentando maiores níveis do que na coluna d'água (ALONSO-HERNANDEZ et al., 2014; RITTER et al., 1995). Em geral, quanto maior a quantidade de sedimentos finos (silte e argila), maior será a capacidade de adsorver e acumular compostos orgânicos (FIEDLER, 1997). Sendo assim, esse compartimento ambiental constitui um reservatório importante e fonte secundária de POPs no meio marinho e tem sido utilizado no mundo todo em estudos envolvendo a saúde dos ecossistemas aquáticos (CHENG et al., 2015; COMBI et al., 2013a; HONG et al., 2003; KLÁNOVÁ et al., 2008; LEÓN et al., 2015; MOHAMMED et al., 2011; PAZI et al., 2011; SOUZA et al., 2008; YANG et al., 2015; YUAN et al., 2015).

Os sedimentos de um sistema estuarino provêm da bacia de drenagem, da plataforma continental, da erosão das margens, do fundo do estuário, da atividade biológica ou ainda de aportes antrópicos (LIBES, 2009). As regiões costeiras desempenham um papel importante na economia e desenvolvimento em escala local, nacional e mundial. No entanto, a exploração excessiva dessas áreas pode causar ameaças significativas ao ambiente marinho, já que elas, usualmente, agem como receptoras de diversos tipos de descargas de resíduos contendo altos níveis de contaminantes, que tendem a se concentrar nos sedimentos de fundo (MERHABY et al., 2015)

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) abriga indústrias extrativistas e de transformação, terminais de combustíveis e atividades agrícolas e pesqueiras. Além disso, uma das atividades econômicas mais importante da região é aquela relacionada aos portos de Paranaguá, o maior porto de grãos da América Latina, e de Antonina. Eles podem constituir uma fonte de poluentes através do tráfego constante de embarcações, das operações de limpeza de tanques e porões, da produção de lixo e esgotos das docas e dos navios e dragagens periódicas de manutenção dos canais de acesso e bacias de evolução (BET et al., 2015). Entre essas atividades, as dragagens representam um grande problema ambiental, pois além de

biodisponibilizar os contaminantes armazenados nos sedimentos, podem deslocar contaminantes para áreas de despejo desse material. Outras fontes potenciais de contaminação, intensificadas pelo aumento da população nas últimas décadas, são os depósitos de resíduos sólidos irregulares e a falta de um sistema de tratamento de efluentes domésticos na região (COMBI et al., 2013b).

Em contrapartida, grande parte da região é protegida por legislações ambientais, o que contribui para que este sistema estuarino seja um dos menos impactados da região sul (ABREU-MOTA et al., 2014; BARBOZA et al., 2013). Entre as várias unidades de conservação, destaca-se a APA de Guaraqueçaba, que engloba quase todo o CEP e abriga boa parte das comunidades pesqueiras do litoral do Paraná (NOERNBERG et al., 2008). Por essas razões a região necessita de um gerenciamento adequado das diferentes formas de ocupação e do uso dos recursos marinhos e costeiros. O estudo do grau de impacto, que as atividades antrópicas geram ao ambiente, torna-se fundamental para a eficiência da gestão e, conseqüentemente, para a melhoria na qualidade ambiental.

Estudos realizados no CEP (CHOUERI et al., 2009; COMBI et al., 2013b; KOIKE, 2007; LIEBEZEIT et al., 2011; RIZZI, 2007) indicaram a ocorrência de PCBs e OCPs na região. Essa presença é motivo de preocupação, principalmente por causa persistência desses compostos no ambiente, gerando uma poluição crônica relacionada a diversas atividades praticadas no CEP, tornando o monitoramento necessário.

Sendo assim, o presente estudo avaliou a ocorrência de POPs (PCBs, OCPs e PBDEs) em sedimentos superficiais de todo o CEP, com a finalidade de estabelecer níveis destes POPs em toda a área de estudo, que é historicamente sujeita a atividades humanas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 COMPOSTOS ORGANOCLORADOS (OCs)

A utilização dos POPs teve início a partir de 1922 com a produção em escala industrial dos PCBs, compostos organoclorados (OCs) utilizados principalmente como fluido dielétrico (PENTEADO & VAZ, 2001). Em seguida, no ano de 1939, o suíço Paul Müller descobriu o efeito inseticida de outro organoclorado, o

dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), que seria amplamente utilizado no controle de doenças tropicais, como a malária, febre amarela e leishmaniose visceral, além de ser aplicado na agropecuária como pesticida (D'AMATO et al., 2002).

Somente a partir de 1962 que os POPs começaram a ser associados com efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente. A escritora americana Rachel Carson, em seu livro “Primavera Silenciosa” (título original em inglês, *Silent Spring*), descreve que o uso do DDT poderia ser a principal causa da redução populacional de diversas aves, muitas delas ocupando o topo da cadeia alimentar, como o falcão peregrino e a águia calva, símbolo dos EUA (BAIRD, 2002; D'AMATO et al., 2002). Com o passar dos anos, tornaram-se mais evidentes problemas relacionados a essas substâncias. Dois acidentes parecidos, envolvendo contaminação de óleo de arroz por PCBs e outros químicos, foram registrados no Japão e em Taiwan em 1968 e 1979, respectivamente. A ingestão do material contaminado pela população causou fadiga, dor de cabeça, dores com inchaço, inibição do crescimento da dentição, anemia, problemas sanguíneos, redução da condução nervosa, erupção na pele, despigmentação, dor nos olhos, entre outros (PENTEADO & VAZ, 2001).

No Brasil, as primeiras medidas restritivas foram implantadas antes mesmo da Convenção de Estocolmo, em 1971 com as portarias nº 356 (Brasil, 1971a) e nº 357 (BRASIL, 1971b), que proibiram a utilização do DDT e HCB para combate a ectoparasitas em animais domésticos e o uso de inseticidas organoclorados para controle de pragas em pastagens. Em 1981, a restrição ao uso, fabricação e comercialização de PCBs foi implantada através da portaria nº 19 (BRASIL, 1981), mas equipamentos de sistemas elétricos que contêm PCBs poderiam permanecer em funcionamento até sua substituição integral. A julgar pela vida útil dos equipamentos, cerca de 20 anos ou mais, somente a partir de 2001 iniciou o processo de substituição dos materiais em questão. Em 1985, a portaria nº 329 (BRASIL, 1985) proibiu o uso de todos os OCs no território nacional, com exceção de alguns OCPs aplicados em campanhas de saúde pública, sob responsabilidade da Fundação Nacional da Saúde (FUNASA).

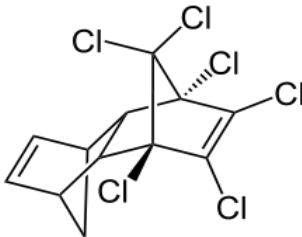
As propriedades físico químicas dos OCs variam amplamente de acordo com a posição e o número de átomos de cloro presentes em sua estrutura, sendo que, geralmente, quanto maior o número de cloros, mais lentamente serão degradados. Eles são encontrados em todos os compartimentos ambientais, altamente tóxicos e danosos a saúde humana, principalmente por prejudicar a reprodução, afetar os

processos de regulação endócrina, supressão imunológica e serem suspeitos de causar câncer (RITTER et al., 1995).

2.1.1 Pesticidas organoclorados (OCPs)

Entre os OCPs, está a classe dos ciclodienos, que são os pesticidas aldrin, dieldrin, endrin, isodrin, clordano, endosulfan e heptacloro. Estes compostos tiveram o seu uso difundido devido ao baixo custo de produção e eficácia do produto. O aldrin (TABELA 1) foi amplamente utilizado durante as décadas de 1950 a 1970 em lavouras de milho e algodão, e também foi bastante efetivo no controle de cupins. Ao entrar em contato com o ambiente ou nos organismos, o aldrin é metabolizado em dieldrin (TABELA 2), um composto mais resistente à biotransformação e à degradação abiótica (ZHANG et al., 2015).

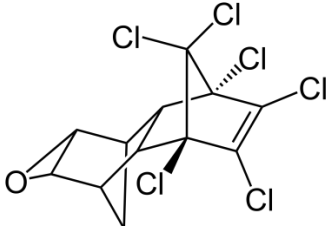
TABELA 1: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO ALDRIN.

Fórmula molecular	$C_{12}H_8Cl_6$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	364,91	
Log K_{ow}	6,50	
Log K_{oc}	7,67	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	104 - 105,5	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	$1,2 \times 10^{-4}$	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$) ^a	$4,9 \times 10^{-5}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^b	0,011	

^aTemperatura a 25 $^{\circ}C$; ^bTemperatura a 20 $^{\circ}C$

Fonte: ATSDR, 2002a.

TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO DIELDRIN.

Fórmula molecular	$C_{12}H_8Cl_6O$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	380,91	
Log K_{ow}	6,2	
Log K_{oc}	6,67	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	176 - 177	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	$3,1 \times 10^{-6}$	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$) ^a	$5,2 \times 10^{-6}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)	0,110	

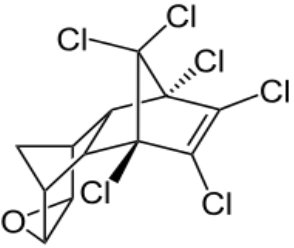
^aTemperatura a 25 $^{\circ}C$; ^bTemperatura a 20 $^{\circ}C$

Fonte: ATSDR, 2002a.

O dieldrin, comparado com o aldrin, é um composto mais tóxico e persistente, sendo que suas propriedades físico-químicas lhe conferem uma grande capacidade de transporte e permite que seus resíduos possam ser detectados em todos os compartimentos ambientais (RITTER et al., 1995). O endrin (TABELA 3) é um

estereoisômero do dieldrin (ZHANG et al., 2015), tendo sido bastante utilizado como inseticidas em culturas de grãos, algodão, cana de açúcar, tabaco e maçã (ATSDR, 1996).

TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO ENDRIN.

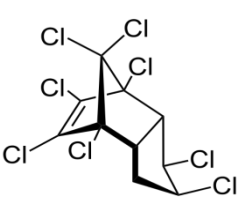
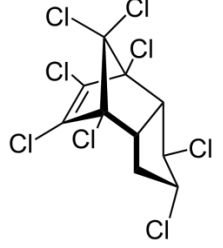
Fórmula molecular	$C_{12}H_8Cl_6O$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	380,9	
Log K_{ow}	5,34 - 5,60	
Log K_{oc}	4,532 - 5,195	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	235	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	$2,0 \times 10^{-7}$	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$) ^a	$4,0 \times 10^{-7}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^a	0,2	

^aTemperatura a 25 $^{\circ}C$

Fonte: ATSDR, 1996.

O clordano técnico é uma mistura de 140 compostos, sendo que 60 a 85% consiste nos estereoisômeros *cis*-clordano, também chamado de α -clordano, e *trans*-clordano ou γ -clordano (TABELA 4) (ATSDR, 1994). Utilizado em culturas de vegetais, milho, batata, cana de açúcar, beterraba, frutas, nozes, o clordano técnico contém aproximadamente 64 - 67 % de cloro, sendo altamente insolúvel em água, facilmente adsorvido em sedimentos marinhos e podendo bioacumular nos tecidos dos organismos, devido ao seu alto coeficiente de partição (RITTER et al., 1995).

TABELA 4: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO CLORDANO.

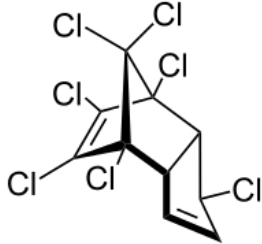
Fórmula molecular	$C_{10}H_6Cl_8$		
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	409,76		
Log K_{ow}	5,54	<p style="text-align: center;"><i>cis</i>-clordano</p>	<p style="text-align: center;"><i>trans</i>-clordano</p>
Log K_{oc}	3,49 - 4,64		
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	104 - 105 ^a 106 - 107 ^b		

^a*cis*-clordano; ^b*trans*-clordano

Fonte: ATSDR, 1994.

O heptacloro (TABELA 5) é um inseticida organoclorado que foi isolado do clordano técnico em 1946 (GAO et al., 2015), usado principalmente contra insetos de solo e no combate à malária. Esse composto é metabolizado em heptacloro-epóxido em plantas, solos e animais, sendo a forma mais estável na biota (RITTER et al., 1995).

TABELA 5: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO HEPTACLORO.

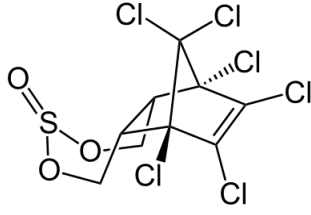
Fórmula molecular	$C_{10}H_5Cl_7$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	373,32	
Log K_{ow}	6,10	
Log K_{oc}	4,34	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	95 – 96	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	3×10^{-4}	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$) ^a	$2,94 \times 10^{-4}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^a	0,05	

^aTemperatura a 25 °C

Fonte: ATSDR, 2007.

O endossulfan (TABELA 6) foi empregado em uma ampla variedade de cultivos de frutas, vegetais e grãos. É particularmente eficaz contra vermes, pulgões, besouros, cigarras, mariposas e moscas. O endossulfan de grau técnico contém pelo menos 94% de dois isômeros puros, o α - e β -endossulfan. O seu produto da oxidação por biotransformação é endossulfan sulfato (ATSDR, 2015a).

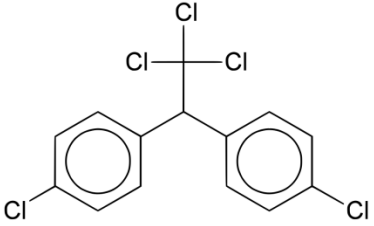
TABELA 6: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO ENDOSSULFAN.

Fórmula molecular	$C_9H_6Cl_6O_3S$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	406,93	
Log K_{ow}	3,83 ^a ; 3,62 ^b	
Log K_{oc}	4,03 ^a ; 4,13 ^b	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	106	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^c	1×10^{-5}	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$) ^d	$6,5 \times 10^{-5}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^c	0,53	

^a α -endossulfan; ^b β -endossulfan; ^cTemperatura a 25 °C; ^dTemperatura a 20 °C
Fonte: ATSDR, 2015a.

O DDT (TABELA 7) é considerado uma das substâncias mais utilizadas e estudadas no século XX, tendo sido empregado na prevenção de tifo entre os soldados da Segunda Guerra Mundial, no controle de doenças tropicais, como a malária e leishmaniose visceral, além de ser aplicado na agropecuária, ao longo de 25 a 30 anos (D'AMATO et al., 2002).

TABELA 7: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO p,p' DDT.

Fórmula molecular	$C_{14}H_9Cl_5$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	354,49	
Log K_{ow}	6.91	
Log K_{oc}	5.18	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	109	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	$1,60 \times 10^{-7}$	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$)	$8,3 \times 10^{-6}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^b	0,025	

^aTemperatura a 20°C; ^bTemperatura a 25°C
Fonte: ATSDR, 2002b.

O dicloro-difenil-dicloroetano (DDD) e o dicloro-difenil-etano (DDE) estão presentes em produtos comerciais da mistura técnica do isômero p,p'-DDT e são produtos da transformação do DDT (FIGURA 1). Caso a transformação ocorra por via oxidativa, a molécula do DDT perde um átomo de cloro e outro de hidrogênio transformando-se em DDE, sendo que esse metabólito tende a persistir mais que o seu composto de origem. Na via redutiva há apenas a perda de um átomo de cloro, com conseqüente formação do DDD, que também possui certa toxicidade para insetos (D'AMATO et al., 2002).

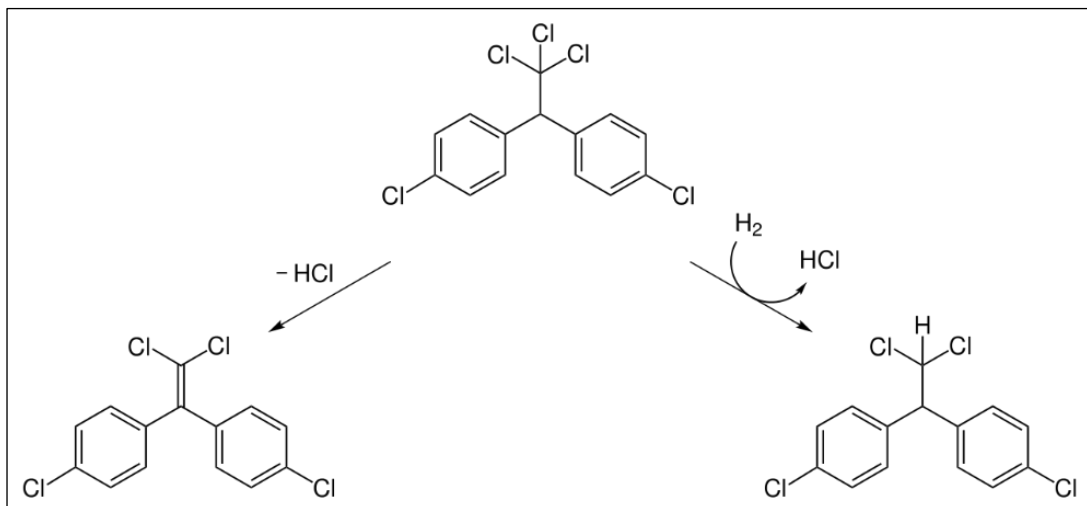
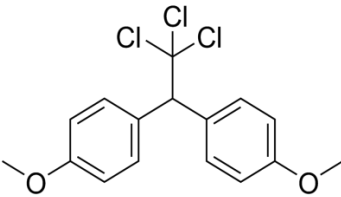


FIGURA 1: DDT E SEUS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO DDE (ESQUERDA) E DDD (DIREITA).

O Metoxicloro (TABELA 8), assim como o DDT, é um derivado do difenil etano e por apresentar menor toxicidade em relação aos demais OCPs, foi sintetizado com o intuito de substituir o DDT. Foi utilizado contra um vasta gama de pragas, incluindo moscas e mosquitos, baratas, diferentes espécies de larvas, e vários artrópodes, tendo sido comumente aplicado em culturas de legumes, frutas e grãos, além de ser usado como inseticida em gado e animais domésticos (ATSDR, 2002c).

TABELA 8: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO METOXICLORO.

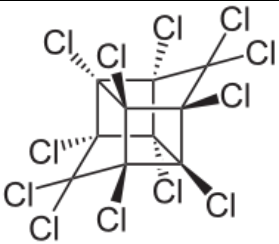
Fórmula molecular	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	345,65	
Log K_{ow}	4,68 – 5,08	
Log K_{oc}	4,9	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	89	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	$1,4 \times 10^{-6}$	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$) ^a	$1,6 \times 10^{-5}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^a	0.045	

^aTemperatura a 25°C

Fonte: ATSDR, 2002c.

O pesticida Mirex (TABELA 9) é outro OCP que foi utilizado contra formigas, mas também como um retardante de chamas em plásticos, borracha, tintas e produtos eletrônicos (RITTER et al., 1995).

TABELA 9: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO MIREX.

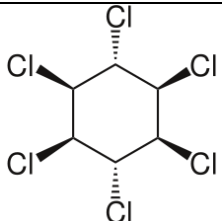
Fórmula molecular	$C_{10}Cl_{12}$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	545,59	
Log K_{ow}	5,28	
Log K_{oc}	3,763	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	485	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	3×10^{-7}	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$) ^b	$5,16 \times 10^{-4}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^c	0,02	

^aTemperatura a 25 °C; ^bTemperatura a 22 °C; ^cTemperatura a 24 °C

Fonte: ATSDR, 1995.

Os HCHs ocorrem em oito formas químicas denominadas de isômeros, sendo que os mais conhecidos são: o α -HCH, β -HCH, δ -HCH e γ -HCH (lindano) (TABELA 10). Dentre as várias formas, o γ -HCH foi mais utilizado comercialmente por apresentar propriedades inseticidas mais efetivas. Foi bastante difundido na agricultura e no ambiente doméstico, sendo adicionado inclusive em xampus, para ação contra piolho. Esse isômero é relativamente instável no ambiente e rapidamente convertido em α -HCH e β -HCH através da luz solar. O β -HCH, comparado com os outros isômeros, é o mais estável, pois possui baixa pressão de vapor e uma maior resistência à degradação microbiana (ATSDR, 2005).

TABELA 10: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO γ -HCH.

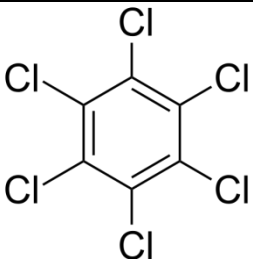
Fórmula molecular	$C_6H_6Cl_6$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	290,83	
Log K_{ow}	3,72	
Log K_{oc}	3,0-3,57	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	112,5	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	$4,2 \times 10^{-5}$	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$)	$3,5 \times 10^{-6}$	

^aTemperatura a 20°C

Fonte: ATSDR, 2005.

O HCB (TABELA 11) foi introduzido no ambiente como fungicida ou como subproduto da fabricação industrial de solventes clorados e de pesticidas como o pentaclorofenol. Por essas razões, a via de maior entrada desse composto no ambiente é via atmosférica, que combinado com a sua alta capacidade de volatilização, faz com que esse composto seja transportado a longas distâncias (RITTER et al., 1995).

TABELA 11: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, FÓRMULA MOLECULAR E ESTRUTURAL DO HCB.

Fórmula molecular	C_6Cl_6	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	284,78	
Log K_{ow}	5,73	
Log K_{oc}	6,08	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	231	
Pressão de vapor ($mmHg$) ^a	$1,09 \times 10^{-5}$	
Lei de Henry ($atm \cdot m^3\ mol^{-1}$)	$5,8 \times 10^{-4}$	
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) ^a	0.006	

^aTemperatura a 20°C

Fonte: ATSDR, 2015b.

2.1.2 Bifenilas policloradas (PCBs)

Os PCBs (FIGURA 2) são formados por dois anéis benzênicos unidos por uma ligação química e contendo de 1 a 10 átomos de cloro substituindo átomos de hidrogênio. A sua fórmula geral é $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, onde $1 \leq n \leq 10$ com massa molar variando entre 188 e 494 $g\ mol^{-1}$ (SILVA et al., 2007). Existem 209 congêneres de PCBs possíveis, sendo que cada um deles possui diferentes propriedades físico-químicas e toxicológicas, dependendo do número e da posição dos átomos de cloro ligados a cadeia carbônica aromática. Dentre esses 209 congêneres, cerca de 130 estão presentes nas diferentes misturas técnicas produzidas e comercializadas mundialmente (MOHAMMED et al., 2011).

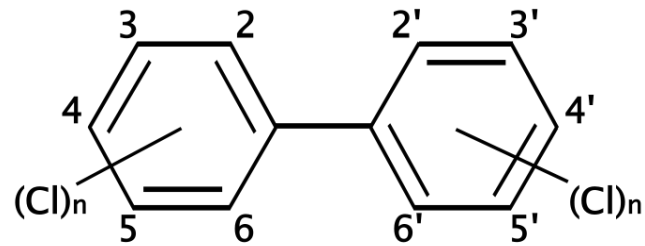


FIGURA 2: ESTRUTURA MOLECULAR DOS PCBs, ONDE $1 \leq n \leq 10$.

Devido a características como alta constante dielétrica e resistência a temperaturas elevadas, foram bastante utilizados em sistemas térmicos e de refrigeração, além de estabilizantes para diversos produtos. Esses contaminantes são principalmente associados a atividades industriais, em borrachas e resinas de poliéster, óleos de corte, retardantes de chama, tintas e vernizes; servem ainda como fluídos isolantes em capacitores elétricos e transformadores (RITTER et al., 1995). O armazenamento irregular de resíduos contendo PCBs ou resíduos contaminados, vazamentos em transformadores e capacitores, a lixiviação de solos contaminados, efluentes domésticos e industriais despejados em rios, fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs são atualmente fontes potenciais desses contaminantes para o ambiente.

Os PCBs com maior grau de cloração (>6 átomos de cloro) são mais tóxicos, mais difíceis de serem degradados e tendem a se acumular mais próximos de suas fontes. Em contrapartida, congêneres com menor grau de cloração (<5 átomos de cloro), ou seja, com menor massa molar, são mais solúveis em água, mais voláteis e podem ser transportados com uma maior facilidade, por isso podem ocorrer em lugares distantes de suas fontes (COMBI et al., 2013b), em regiões que dificilmente foram utilizados (por ex. Antártica).

Estudos toxicológicos envolvendo PCBs, indicam um potencial carcinogênico, danos ao sistema imunológico, toxicidade dérmica, efeitos adversos na reprodução, no desenvolvimento e no sistema endócrino (PENTEADO & VAZ, 2001; SILVA et al., 2007). As várias respostas tóxicas são dependentes da via e duração de exposição da mistura de PCBs; da espécie utilizada considerando a idade e sexo do indivíduo e das características da mistura, o que inclui a sua pureza, a quantidade de cloro e a distribuição relativa de congêneres.

2.2 DIFENIS ÉTER POLIBROMADOS (PBDEs)

Os PBDEs (FIGURA 3) são contaminantes emergentes estruturalmente similares aos PCBs, com mesma nomenclatura e número de congêneres, entretanto, aparentemente mais susceptíveis a degradação ambiental, pois o bromo é mais reativo quimicamente do que o cloro, podendo se ligar a um número maior de outros compostos (RAHMAN et al., 2001). Em 1970, houve um considerável aumento na produção de PBDEs, a partir da proibição dos retardantes de chama chamados de bifenilos polibromados (PBBs). Neste período, três misturas comerciais estavam disponíveis para comércio: penta-BDE, octa-BDE e deca-BDE (BARÓN et al., 2015).

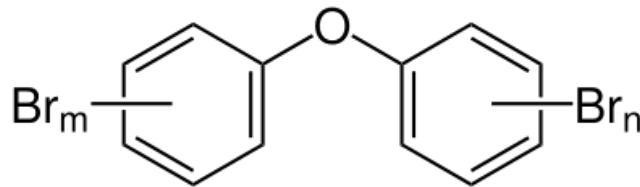


FIGURA 3: ESTRUTURA MOLECULAR DOS PBDEs, ONDE $m+n \leq 10$.

O penta-BDE é predominantemente usado (95 - 98%) como um aditivo retardante de chama pela indústria de móveis, quase que exclusivamente em espumas de poliuretano (FPUF), que são usadas em colchões e no estofamento de sofás e bancos em geral (WIT et al., 2010). O octa-BDE é usado em plásticos duros (acrilonitrilo butadieno estireno-ABS), principalmente para retardar chama em gabinetes de computadores e monitores. A mistura deca-BDE é usada em televisores e gabinetes de computadores, além de estar presente em componentes eletrônicos (caixas elétricas, fios e cabos, etc.) e tecidos para móveis, carros e aeronaves (BOTARO & TORRES, 2007).

Os PBDEs entram no ambiente principalmente através da disposição inadequada de bens de consumo que os contenham e pela reciclagem de produtos contendo esses compostos (PESTANA et al., 2008). Além disso, alguns estudos indicam que PBDEs são encontrados em alimentos, por causa de sua capacidade de bioacumular, e também, no ar e poeira dentro de casas, escritórios e veículos, portanto é possível que exposição humana a esses contaminantes seja decorrente da ingestão ou inalação desses compostos (SHY et al., 2015). Esses compostos podem ser carcinogênicos, neurotóxicos e agir como desreguladores endócrinos (BILA & DEZOTTI, 2007).

A maioria dos POPs tiveram sua produção e uso controlados nos anos 1980 e 1990, porém apenas em 2003, e na União Europeia, a aprovação da diretiva 2002/95/CE banuiu também o uso de alguns PBDEs em equipamentos elétricos e eletrônicos (BOTARO & TORRES, 2007; YANG et al., 2015). No Brasil, até recentemente, não existiam restrições legais para o emprego dos PBDEs, porém somente algumas empresas utilizavam retardantes de chamas alternativos pela necessidade de comprovar que seus produtos de exportação respeitam as restrições dos países de destino (PESTANA et al., 2008). Hoje a portaria nº 02 (BRASIL, 2010) proíbe substâncias perigosas, incluindo os PBDEs em equipamentos eletroeletrônicos, conforme a diretiva 2002/95/CE.

3 HIPÓTESE

Se as maiores fontes de contaminação são provenientes das atividades humanas desenvolvidas na cidade de Paranaguá, então espera-se encontrar uma maior concentração de POPs no setor mais próximo da cidade, e menor concentração nas proximidades da plataforma rasa adjacente.

4 OBJETIVO

O objetivo geral desse estudo consistiu em determinar a ocorrência e distribuição de POPs, em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR, cobrindo quatro setores: (i) Baía de Paranaguá; (ii) Baía de Antonina; (iii) Baía das Laranjeiras; (iv) desembocaduras norte e sul do CEP e plataforma rasa paranaense, para estabelecer seus níveis e avaliar um possível gradiente na concentração de POPs ao longo da área estudada, comparando com as características sedimentológicas dos pontos amostrados e as concentrações detectadas em locais com distintas atividades humanas.

5 ÁREA DE ESTUDO

O CEP (FIGURA 4), localizado no Estado do Paraná, sul do Brasil (25°16'34" S; 48°17'42" W), é dividido em dois eixos, um na direção norte-sul, onde se situam as baías das Laranjeiras e Pinheiros, e outro na direção leste-oeste, formado pelas baías

de Antonina e Paranaguá. Possui uma área total de 612 km² e profundidade média de aproximadamente 5 m (FIGURA 5), podendo atingir até 20 m no canal navegável. É cercado pela Serra do Mar e Mata Atlântica e, na porção oriental, conecta-se com o oceano através de três canais, as desembocaduras norte e sul, próximas a Ilha do Mel, e o canal de Superagui, entre as ilhas de Superagui e Peças (LANA et al., 2001). Uma quarta conexão localiza-se na barra do Ararapira, denominado Canal do Varadouro (canal artificial).

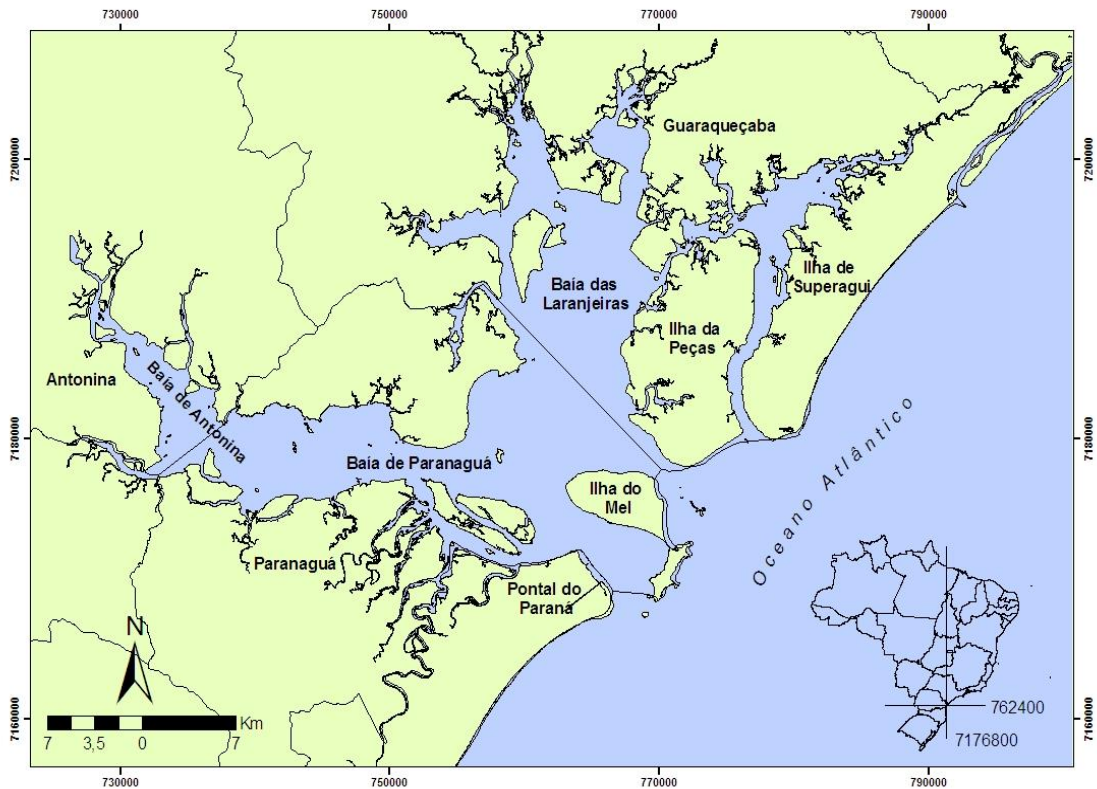


FIGURA 4: MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

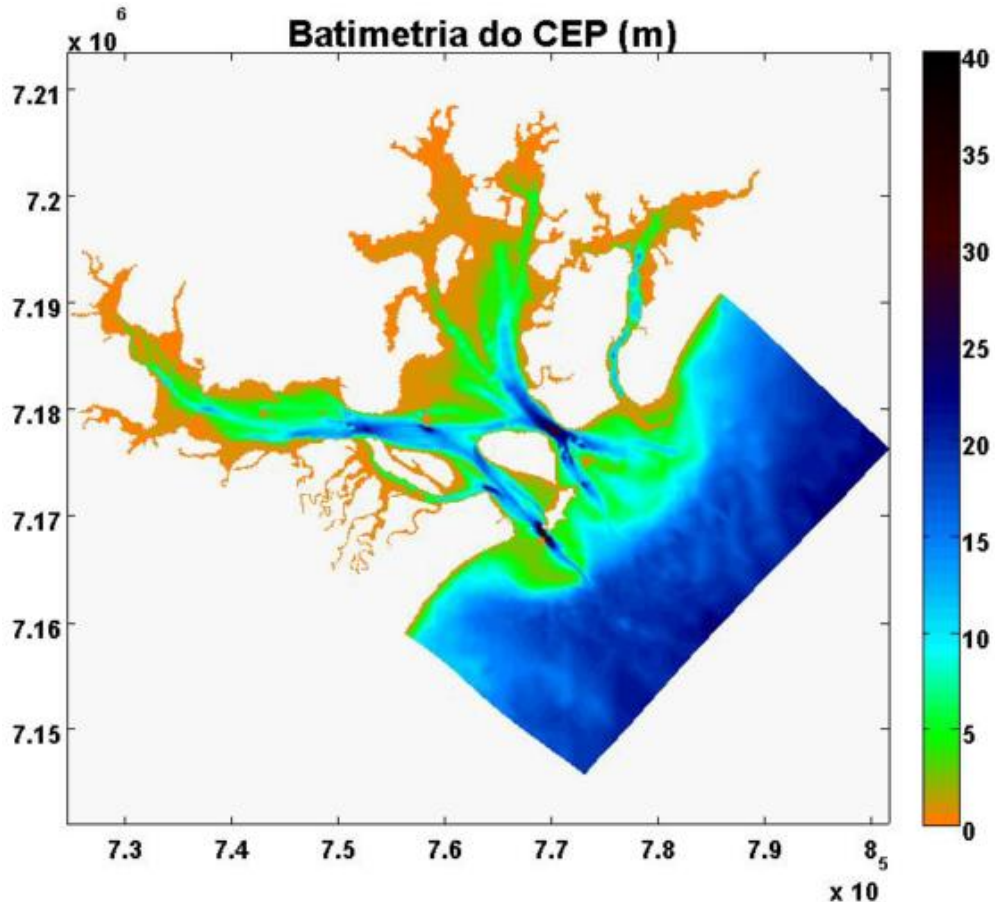


FIGURA 5: BATIMETRIA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (EM METROS).
Fonte: FALKENBERG, 2009.

O clima da região é classificado como Cfa, segundo Köppen, onde “C” corresponde ao clima pluvial temperado, “f” ao clima sempre úmido e “a” à temperatura média do ar do mês mais quente acima de 22 °C. A precipitação anual média é de 2500 mm (máximo 5300 mm) com aproximadamente 85% de umidade do ar. A hidrodinâmica local é regida pelas correntes de maré com influência sazonal do aporte fluvial. O regime de marés é semidiurno com variações diurnas (LANA et al., 2001). Segundo MARONE et al. (2005), o CEP é um estuário parcialmente misturado com heterogeneidades laterais pronunciadas especialmente nas margens do sistema, resultado do aporte de água doce proveniente dos rios e gamboas da região.

Segundo MANTOVANELLI et al. (2004), o CEP recebe a drenagem de aproximadamente 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do estado do Paraná. O eixo leste-oeste recebe o aporte de material terrígeno proveniente dos rios Cachoeira, Faisqueira, Nhundiaquara e Guaraguaçu, além de uma pequena contribuição das gamboas dos Correias, dos Almeidas, Maciel, Itiberê e Anhaia. No eixo norte-sul estão presentes os rios Itaqui, Medeiros, Benito e Guaraqueçaba.

O CEP possui sedimentos (FIGURA 6) provavelmente selecionados, com diâmetro médio entre areia fina e silte fino, sendo basicamente uma mistura de material detrítico terrígeno com material biogênico, produzido pelas associações vegetais (manguezais, marismas, etc.) que ocorrem nas margens e setores internos. Os teores de carbonato biodetrítico nos sedimentos de fundo são, de modo geral, baixos (LAMOUR et al., 2004).

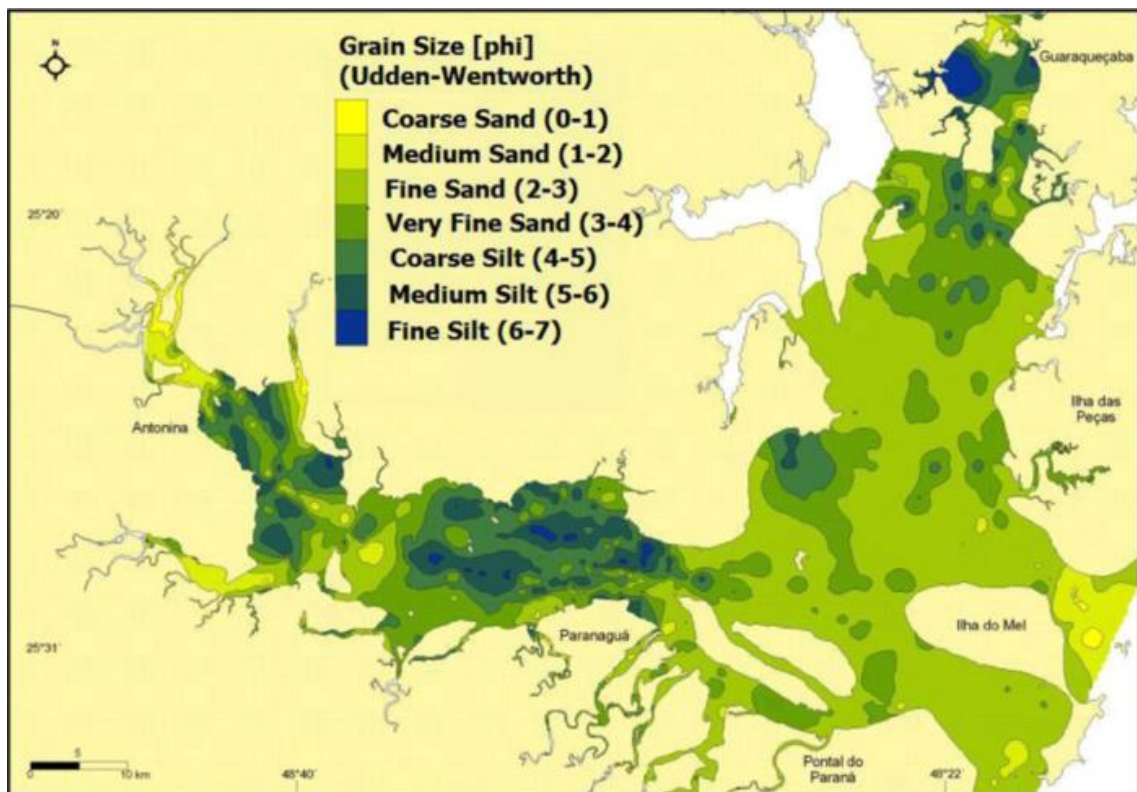


FIGURA 6: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

Fonte: MAYERLE et al., 2015.

O eixo leste-oeste é a região com a maior concentração urbana do CEP, pois além da cidade de Paranaguá, importante polo econômico para o Estado do Paraná, com aproximadamente 140.000 habitantes (IBGE, 2010), também estão presentes as cidades de Morretes, Antonina e Ponta do Paraná. Possui um número considerável de indústrias, das quais se pode destacar uma fábrica de margarinas, uma de esmagamento de soja e indústrias de fertilizantes (COMBI et al., 2013b). Nessa região se encontra os portos de Paranaguá, Antonina e o terminal Portuário da Ponta do Félix.

O eixo norte-sul pode ser considerado mais preservado do que o leste-oeste, mantendo extensas áreas de mata atlântica e manguezais. As atividades antrópicas

limitam-se a diversas vilas de moradores e ao município de Guaraqueçaba, de pequena dimensão e pouco crescimento populacional nas últimas décadas. As principais atividades econômicas são a pesca e o turismo, com pequenas contribuições da agricultura (NOERNBERG et al., 2008).

As duas desembocaduras principais do CEP possuem diferentes características hidrodinâmicas, sedimentares e morfológicas. A desembocadura norte, ao norte da Ilha do Mel, é dividida em dois canais pela ilha das Palmas e tem seus processos sedimentares regidos por ondas e correntes longitudinais. A desembocadura sul localiza-se ao sul da Ilha do Mel e seus processos sedimentares são dominados pelas correntes de maré. Recebe o nome de canal da Galheta, que é a via de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina e por isso é constantemente dragado desde 1975 (LAMOUR et al., 2007). A área apresenta uma predominância de sedimentos arenosos (FIGURA 7) com uma região preferencial de acúmulo de sedimentos finos (silte+argila) no quadrante nordeste, desembocadura norte e plataforma rasa (BET et al., 2015).

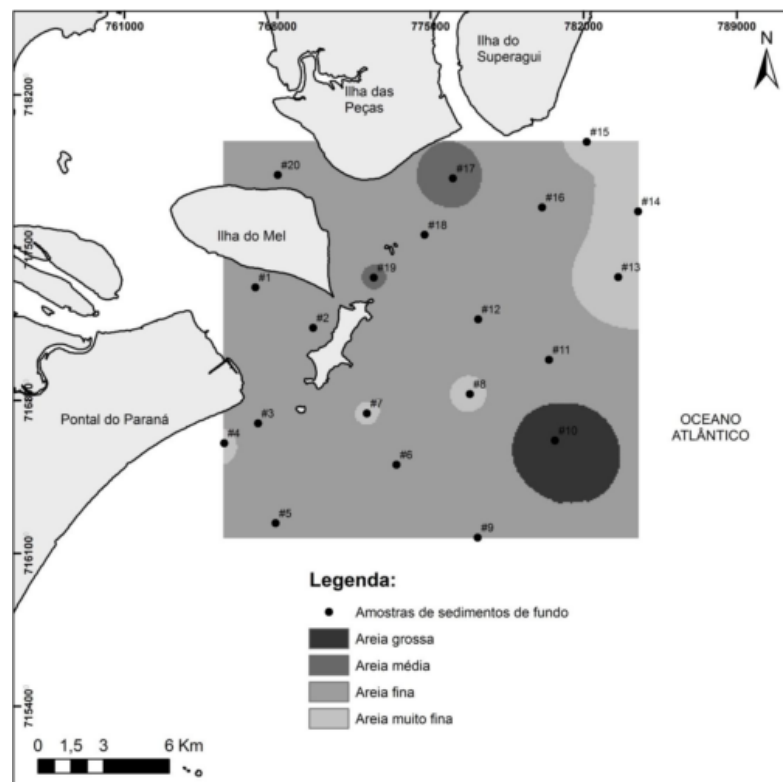


FIGURA 7: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA REGIÃO DA DESEMBOCADURA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ E ÁREAS ADJACENTES.

Fonte: BET, 2010.

A desembocadura sofre a influência de ondas e correntes que retrabalham o sedimento para, em seguida, ser transportado para a plataforma continental, juntamente com todo o material aderido a ele, incluindo matéria orgânica, compostos orgânicos e demais poluentes (NYBAKKEN, 2001). A plataforma rasa paranaense está incluída no setor correspondente à plataforma sul-sudeste e recebe a influência de dois complexos estuarinos com grande diversidade de ambientes, a Baía de Guaratuba e o CEP (LANA et al., 2001).

6 MATERIAL E MÉTODOS

6.1 AMOSTRAGEM

Nesse trabalho foram utilizadas amostras de sedimento superficial (0 – 3 cm) previamente coletadas através de um pegador de fundo de inox do tipo *Petite ponar* e primeiramente analisadas nos seguintes trabalhos: ABREU-MOTA et al. (2013), BET et al. (2015), CAMARGO (2011), MARTINS et al. (2012) e NASCIMENTO (2011). Todas as amostras foram coletadas entre o outubro de 2008 e agosto de 2010.

No momento da coleta, esses sedimentos foram acondicionados em bandejas de alumínio previamente calcinadas a 400 °C por 4 hs. Em seguida, para inibir a atividade biológica, foto-oxidação ou evaporação dos compostos presentes nas amostras, os sedimentos foram congelados em freezer a -20°C até o início do processamento prévio, que consistiu na secagem em estufa a aproximadamente 40°C por quatro dias e maceramento com almofariz e pistilo. Por fim, os sedimentos foram armazenados em frascos de vidros limpos, até as próximas etapas de análise.

No total, foram utilizadas 32 amostras que abrangem todo o CEP (FIGURA 8). Essas amostras foram divididas em quatro grupos, correspondente a diferentes áreas com a finalidade de facilitar a visualização de padrões de distribuição e verificar um possível gradiente decrescente de contaminação ao longo dos quatro setores, sendo que o primeiro é a Baía de Paranaguá, local que se espera encontrar a maior concentração de POPs, seguido da Baía de Antonina, depois a Baía das Laranjeiras e, por fim, o quarto setor, as desembocaduras norte e sul e a plataforma rasa paranaense, mais afastada das influências antrópicas do CEP.

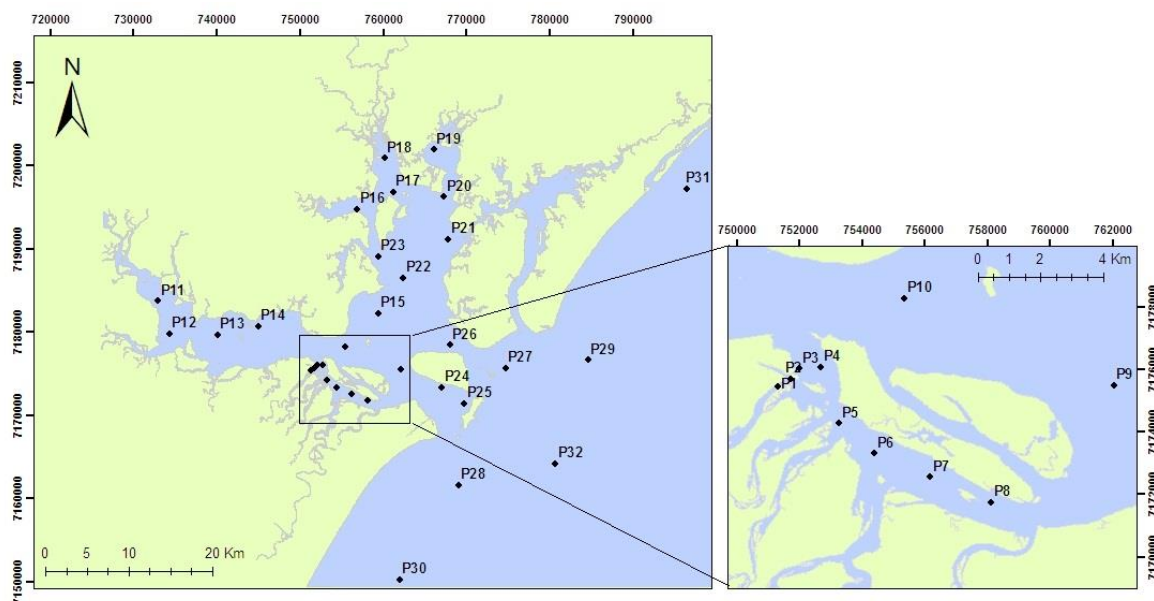


FIGURA 8: MAPA COM OS PONTOS AMOSTRADOS NA REGIÃO DE ESTUDO.

6.2 CUIDADOS LABORATORIAIS

Toda a vidraria utilizada foi lavada e deixada de molho em uma solução de detergente Extran[®] alcalino por 12 horas, sendo posteriormente lavada com água corrente, água destilada e colocada para secar a 100°C em estufa para em seguida ser aquecida em forno mufla a 400°C durante 4h. Todo o material que não possa ser levado ao forno mufla, foi lavado com solventes com alto grau de pureza (metanol, *n*-hexano e diclorometano - DCM) antes do seu uso.

Os adsorventes utilizados em todo o procedimento laboratorial (alumina e sulfato de sódio) foram calcinados e armazenados em dessecadores, para que não estivessem úmidos no momento do uso, na etapa de cromatografia de adsorção em coluna. O cobre utilizado para eliminar a interferência do enxofre na extração foi previamente tratado antes do seu uso. Para tal, fios deste metal foram imersos por 30 minutos em solução de ácido clorídrico (2 mol.L⁻¹), enxaguados com água destilada, imersos em etanol e, por fim, enxaguados com mistura de diclorometano e *n*-hexano (1:1, v:v).

6.3 MÉTODO ANALÍTICO

A determinação dos compostos foi realizada no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do CEM/UFPR. O método analítico utilizado

foi descrito em UNEP (1992), com pequenas adaptações (BÍCEGO et al., 2006), sendo que as etapas desse processo são divididas em tratamento prévio das amostras, citado anteriormente, extração, purificação e análise dos extratos por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) e com detector de captura de elétrons (GC/ECD) (FIGURA 9).

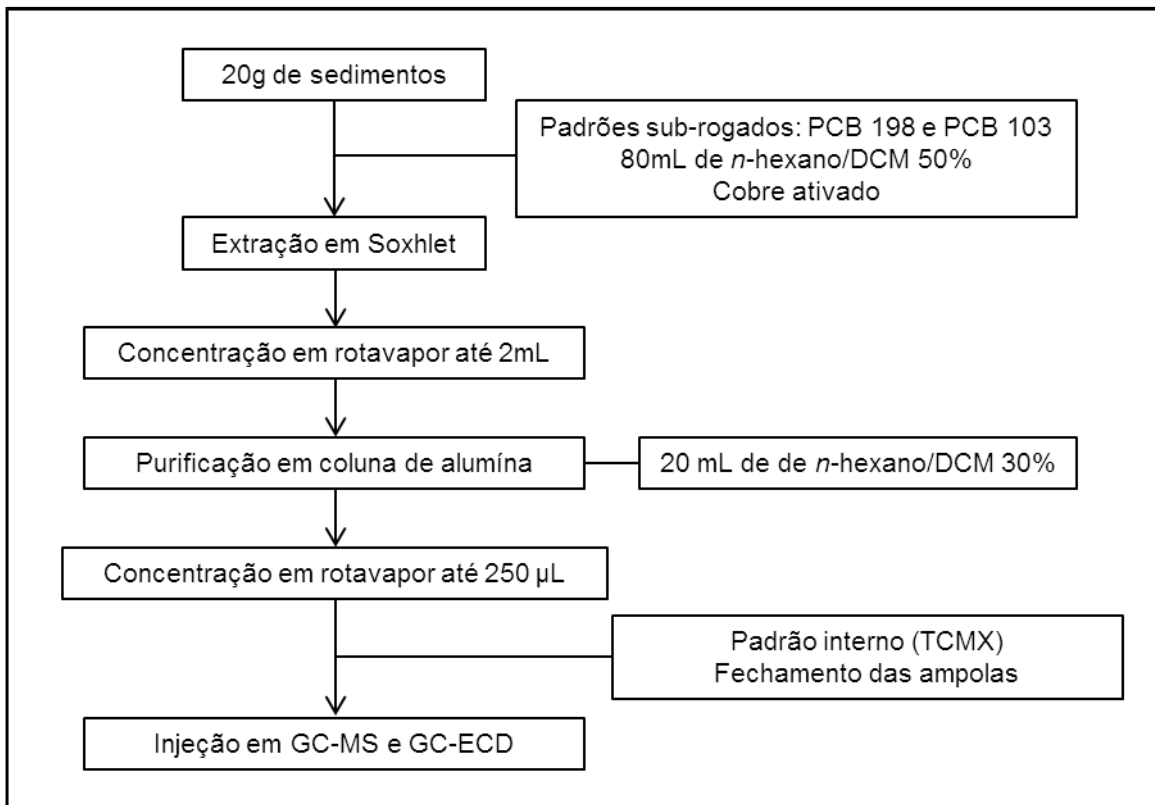


FIGURA 9: FLUXOGRAMA RESUMINDO OS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS POPs.

Primeiramente, cerca de 20 g de cada amostra foi separada para a extração. Esses sedimentos foram colocados entre uma pequena quantidade de sulfato de sódio, dentro de cartuchos de vidro para extração em Soxhlet, durante 8 horas. Os compostos orgânicos foram extraídos com 80 mL de uma mistura de DCM e *n*-hexano (1:1, v:v). Além disso, a cada frasco de extração foi adicionado cobre ativado, para remover o enxofre inorgânico e 25 µL da mistura de padrões sub-rogados (PCB 103 e PCB 198, 1 ng µL⁻¹).

Após a etapa de extração em Soxhlet, as amostras foram concentradas no rotavapor até 2 mL, e em seguida sucedeu-se a etapa de purificação por cromatografia de adsorção em coluna. Essas colunas foram preparadas com sulfato de sódio e 3,2 g de alumina 5% desativada com água destilada (extraída 5 vezes com *n*-hexano, para assegurar a ausência de possíveis interferentes orgânicos), e a

eluição com 20 mL de uma mistura de DCM e *n*-hexano (3:7, v:v). Por fim, os extratos foram concentrados até 250 μL e nesse momento, foi adicionado 25 μL de solução de tetracloro-*m*-xileno (TCMX, $1\text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$), utilizado como o padrão interno. Em seguida, as amostras foram armazenadas em ampolas de vidro para posterior determinação dos POPs através de cromatografia gasosa.

Para a determinação dos POPs, os extratos de 3 μL das amostras foram injetados em um cromatógrafo a gás (Agilent GC 7890) acoplado a um espectômetro de massa (GC-MS) (Agilent 5975C *inert MSD with Triple-Axis Detector*), no modo SIM (*System Ion Monitoring*), equipado com coluna capilar Agilent 19091J-433, com 30 m de comprimento, 0,25 μm de espessura do filme, 250 μm de diâmetro interno e fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxana. Foram registrados apenas os picos relacionados aos dois principais fragmentos (m/z) característicos de cada um dos compostos analisados. A rampa de aquecimento utilizada na separação dos POPs teve início em 75°C , permanecendo por 3 min, quando começou a subir a uma taxa de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 150°C , depois subiu até 260°C a uma taxa de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e então subiu até 300°C a uma taxa de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-se estável nessa temperatura por 10 min, totalizando 75 min.

As amostras também foram injetadas em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipado com detector de captura de elétrons (CG/ECD) para posterior confirmação da quantificação. A coluna capilar e rampa de aquecimento utilizada foi semelhante àquela descrita para a análise por CG-MS.

6.4 QUANTIFICAÇÃO E CONTROLE ANALÍTICO

Os compostos investigados foram os PCBs (PCB 8, PCB 18, PCB 31, PCB 28, PCB 33, PCB 52, PCB 49, PCB 44, PCB 74, PCB 70, PCB 66/95, PCB 56/60, PCB 101, PCB 99, PCB 97, PCB 81/87, PCB 110/77, PCB 151, PCB 123/149, PCB 118, PCB 114, PCB 153, PCB 132, PCB 105, PCB 141, PCB 138, PCB 158, PCB 126, PCB 187, PCB 183, PCB 128, PCB 167, PCB 174, PCB 177, PCB 156, PCB 157, PCB 180, PCB 169, PCB 170, PCB 199, PCB 203, PCB 189, PCB 195, PCB 194, PCB 206 e PCB 209), os OCPs (*o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH, delta-HCH, HCB, alfa-Clordano, gama-Clordano, Oxiclordano, Heptacloro, Heptacloro Epoxido-a, Heptacloro Epoxido-b, Aldrin, Isodrin,

Dieldrin, Endrin, Endosulfan II, Endosulfan I, Metoxicloro e Mirex) e os PBDEs (BDE 28, BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154, BDE 153 e BDE 183).

A quantificação no GC/ECD foi realizada a partir da integração dos picos dos compostos através do programa HP Chemstation (G2070 BA), determinando o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão sub-rogado e os tempos de retenção dos padrões externos, gerando uma curva de calibração para cada composto analisado. Para a quantificação das amostras, considerou-se a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo, presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão sub-rogado adicionado em cada amostra no início de cada extração. Os tempos de retenção coincidentes com o verificado nas amostras foram considerados como sendo dos mesmos compostos (MARTINS, 2001). Os picos obtidos no GC-MS foram integrados por um sistema de aquisição de dados (HP Enhanced Chemstation G1701 CA). A quantificação no GC/MS foi realizada de forma semelhante àquela apresentada para os para o GC-ECD, porém considerando a área do fragmento principal de cada composto analisado (MARTINS, 2005).

Para quantificação, foram construídas curvas de calibração dos compostos, com concentrações da solução de padrões externos de POPs de 1, 5, 10, 20, 80, 100, 150 e 200 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$. Todos os compostos apresentaram índice de correlação linear de Pearson igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$), critério este utilizado para aceitação das mesmas. Todas as concentrações finais foram expressas em ng g^{-1} de sedimento seco, pela aplicação do fator de multiplicação obtido do quociente entre o volume final do extrato (250 μL) e a massa de sedimento extraída (20,0000 g).

A fim de identificar a presença de contaminantes durante o procedimento laboratorial, os brancos de extração foram analisados a partir da extração de 20g de sulfato de sódio, a cada grupo de 11 amostras de sedimentos. A maioria dos valores encontrados foram três vezes menores que o limite de detecção do método (LDM), ou seja, não mostraram interferências externas significativas.

Para estimar perdas ou ganhos de massa dos compostos analisados durante o procedimento analítico, o cálculo da recuperação dos padrões sub-rogados PCB 103 e PCB 198 foi feita a partir da relação das suas quantidades obtidas com a quantidade adicionada de padrão interno TCMX. A recuperação média do PCB 103 e do PCB 198 foi de $73 \pm 17 \%$ e $80 \pm 19 \%$, sendo que apenas duas amostras apresentaram recuperação fora da faixa considerada aceitável para validação do

método analítico (entre 40 e 120%).

O limite de detecção de um método (LDM) é definido como a concentração mínima de uma substância que pode ser medida com 95% de confiança, essa concentração é diferente de zero e pode ser determinada em uma matriz contendo o analito (WADE & CANTILLO, 1994). Nesse método, o LDM foi calculado através da quantificação de uma pequena quantidade de analitos adicionados a uma matriz que não continha os compostos em estudo. O cálculo para determinação do limite de detecção é de três vezes o desvio padrão dessa matriz em cinco replicatas. O LDM para os OCPs variou de $<0,04$ a $<0,16 \text{ ng g}^{-1}$ enquanto para os PCBs foi de $<0,03$ a $<0,13 \text{ ng g}^{-1}$. Também foi avaliado o limite de detecção do aparelho ($<0,05 \text{ ng g}^{-1}$), os dois limites foram comparados e o maior valor foi considerado. Para os PBDEs, a avaliação do LDM foi a partir da média do LDM dos PCBs ($< 0,05 \text{ ng g}^{-1}$).

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 NÍVEIS DE POPs NO CEP

Os valores de OCPs totais ($\Sigma 25$ OCPs) encontrados nos sedimentos superficiais do CEP variaram entre $<0,05$ e $4,41 \text{ ng g}^{-1}$ de sedimento seco (TABELA 12). Os pesticidas detectados apresentaram o seguinte gradiente de concentração: α -HCH $>$ p,p'-DDD $>$ metoxicloro $>$ p,p'-DDT $>$ p,p'-DDE $>$ o,p'-DDT $>$ γ -HCH $>$ mirex $>$ β -HCH $>$ endossulfan II $>$ o,p'-DDD $>$ heptacloro, sem considerar os OCPs que apresentaram valores abaixo do LDM. KOIKE (2007) realizou um estudo pretérito na região e seus resultados indicaram concentrações parecidas com as obtidas nesse trabalho ($0,71 - 3,65 \text{ ng g}^{-1}$), havendo diferenciação apenas nos pesticidas encontrados, com o autor identificando também o aldrin, endrin e clordano. Considerando o somatório de todos os metabólitos do DDT (DDT+DDE+DDD), esse foi o pesticida que apresentou as maiores concentrações ($13,71 \text{ ng g}^{-1}$). Os DDTs também foram os mais encontrados no trabalho de KOIKE (2007). Assim como RIZZI (2007), que obteve esse mesmo padrão analisando ostras (*Crassostrea rhizophorae*) no CEP.

Entre os 50 congêneres de PCBs analisados apenas 12 foram detectados (PCB 8, PCB 18, PCB 31, PCB 28, PCB 33, PCB 52, PCB 49, PCB 74, PCB 70, PCB 66, PCB 95, PCB 101), sendo que todos apresentaram até cinco átomos de cloro em

sua estrutura, portanto são considerados leves. As concentrações nos pontos amostrados variaram entre $<0,05$ e $4,78 \text{ ng g}^{-1}$ (TABELA 13) e os congêneres de maior ocorrência foram o PCB8, o PCB18 e o PCB33.

TABELA 12: CONCENTRAÇÕES DE OCPs TOTAIS (EM ng g^{-1}) EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

Composto	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
a-HCH	0,82	0,22	1,68	0,42	0,22	0,23	0,33	< 0,05	< 0,05	0,25	1,37	0,94	1,67	0,25	< 0,05	< 0,05
HCB	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
α -HCH	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,12	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
γ -HCH	< 0,05	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
δ -HCH	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Heptacloro	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Aldrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isodrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Heptacloro Ep.A	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxiclordana	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Heptacloro Ep.B	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
γ -clordano	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
op'-DDE	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Endossulfan I	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
α -clordana	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dieldrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
p,p'-DDE	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,14	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,27	0,24	0,27	0,15	0,15	0,22
o,p'-DDD	0,27	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Endrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Endossulfan II	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,52	< 0,05	< 0,05	0,35	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
p,p'-DDD	1,11	0,11	< 0,05	0,28	0,19	0,19	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,20	0,39	0,26	0,10	0,14	0,34
o,p'-DDT	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,31	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,20	0,41	0,29	< 0,05	< 0,05	< 0,05
p,p'-DDT	0,56	0,11	< 0,05	< 0,05	0,26	< 0,05	0,32	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoxicloro	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Mirex	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,24
ΣOCPs	3,01	0,62	1,68	1,01	1,45	0,70	0,65	0,35	< 0,05	0,25	2,04	4,41	2,49	0,50	0,29	0,80

< 0,05: valor abaixo do limite de detecção do método.

TABELA 12: (CONTINUAÇÃO).

Composto	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30	P31	P32
a-HCH	0,14	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,16	< 0,05	< 0,05	0,20	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
HCB	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
α-HCH	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
γ-HCH	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,77	0,18	0,22	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
δ-HCH	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Heptacloro	0,22	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Aldrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isodrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Heptacloro Ep.A	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxiclordana	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Heptacloro Ep.B	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
γ-clordano	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
op'-DDE	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Endossulfan I	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
α-clordana	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dieldrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
p,p'-DDE	0,21	< 0,05	0,18	0,27	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05
o,p'-DDD	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Endrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Endossulfan II	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
p,p'-DDD	0,11	< 0,05	0,17	0,38	< 0,05	0,15	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,13	< 0,05	0,89	< 0,05	< 0,05	< 0,05
o,p'-DDT	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,14	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
p,p'-DDT	0,26	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,20	0,19	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoxicloro	1,55	< 0,05	< 0,05	2,55	< 0,05	< 0,05	0,32	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Mirex	0,25	< 0,05	0,16	0,54	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
ΣOCPs	3,07	< 0,05	0,51	3,74	0,77	0,53	1,02	< 0,05	< 0,05	0,20	0,47	< 0,05	1,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

TABELA 13: CONCENTRAÇÕES DE PCBs TOTAIS (EM ng g^{-1}) EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

Composto	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
PCB 8	0,18	0,14	1,21	< 0,05	0,38	< 0,05	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,11	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 18	0,10	0,10	0,82	< 0,05	0,36	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 31	< 0,05	< 0,05	0,55	< 0,05	0,24	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 28	< 0,05	< 0,05	0,47	< 0,05	0,14	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,14	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 33	0,08	< 0,05	0,47	< 0,05	0,14	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,27	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 52	0,09	< 0,05	0,42	< 0,05	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 49	< 0,05	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 44	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 74	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 70	< 0,05	< 0,05	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 66	< 0,05	< 0,05	0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 95	< 0,05	< 0,05	0,24	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 56/60	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 101	< 0,05	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 99	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 97	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 81	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 87	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 77	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 110	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 151	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 123	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 149	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 118	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 114	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 153	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 132	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB 105	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Σ PCBs	0,53	0,24	4,78	< 0,05	1,35	< 0,05	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,81	0,21	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

< 0,05: valor abaixo do limite de detecção do método.

Se comparados com dados de PCBs obtidos em outros estudos do CEP, as concentrações desse trabalho foram ligeiramente maiores que às encontradas por CHOUERI et al. (2009) (Σ PCBs $<0,03 - 1,47 \text{ ng g}^{-1}$) e menores que os valores obtidos por KOIKE (2007) (Σ PCBs $1,12 - 8,14 \text{ ng g}^{-1}$), sendo que nesse caso também houve a predominância de congêneres leves (85,4%). COMBI et al. (2013b) observaram uma concentração máxima de PCBs igual a $6,65 \text{ ng g}^{-1}$, associada aos sedimentos depositados no ano de 1972, aproximadamente, e $0,68 \text{ ng g}^{-1}$ associado aos sedimentos mais recentes, verificando uma diminuição na concentração de PCBs totais da região. Os valores encontrados em todos os trabalhos foram baixas, podendo indicar que o CEP não possui um histórico de aportes significativos de PCBs.

Quanto aos níveis de PBDEs todos os 7 congêneres analisados ficaram abaixo do LDM ($< 0,05$) em todos os pontos amostrados. Provavelmente porque, se comparados com os organoclorados, foram produzidos há menos tempo e em quantidades menores. Ainda, é provável que o CEP não apresente fontes significativas de introdução destes compostos, que por terem massa molares normalmente maiores ficam depositados onde foram introduzidos, sendo menos sujeitos ao transporte atmosférico de longa distância (CIPRO, 2011). Em um estudo sobre contaminação por POPs em uma espécie de golfinhos (*Stenella frontalis*) do litoral do PR, SC e SP, as concentrações de PBDEs foram as mais baixas se comparadas com os PCBs e DDTs encontrados nos tecidos dos organismos (LEONEL et al., 2012).

As concentrações de PCBs e OCPs encontradas nesse trabalho foram comparadas com os níveis de contaminação determinados pelo Ministério do Meio Ambiente através do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em 2012, determinados na Resolução nº. 454, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material dragado em águas sob jurisdição nacional. Esses parâmetros são os mesmos estabelecidos pela agência americana NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), que considera os seguintes índices de referência, ERL (*Effects Range-Low*), o mesmo que o nível 1 de contaminação pela Resolução nº. 454, que corresponde ao limiar abaixo do qual se pressupõe uma probabilidade reduzida de efeitos adversos e o ERM (*Effects Range-Median*), nível 2 de contaminação, que é o limite acima do qual pode haver um provável efeito à biota. Além disso, a NOAA também estabelece o TEL (*Threshold-Effects Level*), nível abaixo do qual raramente podem ocorrer efeitos

adversos e o PEL (*Possible-Effects Level*) quando efeitos adversos à biota são esperados (LONG et al., 1995).

Alguns compostos (γ -HCH, α -HCH, DDD e DDT) ultrapassaram o nível 1 de contaminação para água salina/salobra (TABELA 14), sendo que o α -HCH, ultrapassou o nível 2 em alguns pontos estudados e existe a possibilidade dessas concentrações causarem efeitos adversos à biota. O maior valor foi encontrado no ponto P3 ($1,68 \text{ ng g}^{-1}$), próximo à cidade de Paranaguá, que pode estar sujeito à introdução de esgoto, influência do porto e dos pequenos rios próximos, como o Itiberê. Os pontos P11 e P13 também tiveram valores de α -HCH acima do nível 2, nos dois pontos há predominância de silte (MAYERLE et al., 2015) sendo que o P11 ($1,37 \text{ ng g}^{-1}$) é o mais próximo da cidade de Antonina, na desembocadura dos rios Cachoeira e Faisqueira, e o P13 ($1,67 \text{ ng g}^{-1}$), é localizado na região central da baía e pode estar recebendo o aporte de contaminantes provenientes das regiões costeiras, principalmente dos vários rios que deságuam próximos ao local.

TABELA 14: VALORES MÁXIMOS OBTIDOS NESSE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM VALORES GUIA DA RESOLUÇÃO CONAMA 454/2012.

	Nível 1	Pontos acima do nível 1	Nível 2	Pontos acima do nível 2	Valores máximos obtidos (ng g^{-1})
α -HCH	0,32	P1, P4, P12	0,99	P3, P11, P13	1,68
γ -HCH	0,32	P21	0,99	-	0,77
DDD	1,22	P1	7,81	-	1,38
DDT	1,19	P12	4,77	-	2,59
Σ PCBs ^a	22,7	-	180	-	1,06

^aSomatório dos sete PCBs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) estabelecidos na resolução CONAMA 454/12.

Em um panorama geral, os níveis de PCBs e OCPs na maior parcela dos sedimentos amostrados encontram-se abaixo do nível 1 de contaminação. Os níveis para o metoxicloro, mirex, endossulfan II, heptacloro, e demais PCBs e PBDEs não estão estabelecidos na resolução CONAMA 454/12 e não podem ser comparados nesse trabalho.

Os baixos níveis de POPs encontrados no CEP podem estar relacionados com a proibição do uso desses contaminantes a partir de 1971. Como os sedimentos que foram analisados eram superficiais e recentes, menores valores eram esperados. Além disso, mesmo que na região estejam presentes algumas cidades importantes e um dos principais portos do Brasil, a maior parte das áreas industriais, agrícolas e

urbanas do estado do Paraná é drenada pelo rio Paraná que não deságua no CEP (KOIKE, 2007). Os processos de remoção de contaminantes desse ambiente também devem influenciar nas baixas concentrações. As constantes dragagens para aprofundamento e manutenção do canal navegável da Galheta juntamente com a dinâmica local elevada, devido à variações da amplitude de maré, renova as águas do CEP em menos de 48 h e gera processos advectivos e correntes de maré que podem ressuspender e carrear o material sedimentado para mar aberto (MANTOVANELLI et al., 2004; KOIKE, 2007).

7.2 DISTRIBUIÇÃO HORIZONTAL DE POPS NO CEP

Analisando a distribuição horizontal de todos os POPs no CEP, houve um gradiente decrescente de concentração, a partir do eixo leste-oeste (setor i e ii), seguido do eixo norte-sul (setor iii), até as desembocaduras e a região da plataforma rasa (setor iv) (FIGURA 10). As maiores concentrações foram encontradas na baía de Paranaguá, e também nas desembocaduras dos rios (FIGURA 11) das baías de Antonina e Laranjeiras, bem como locais de sedimentos mais finos. Sendo que os PCBs ficaram restritos aos pontos próximos aos centros urbanos e industriais do CEP, já os OCPs apresentaram uma menor variação entre os pontos de coleta e distribuídos por toda a região.

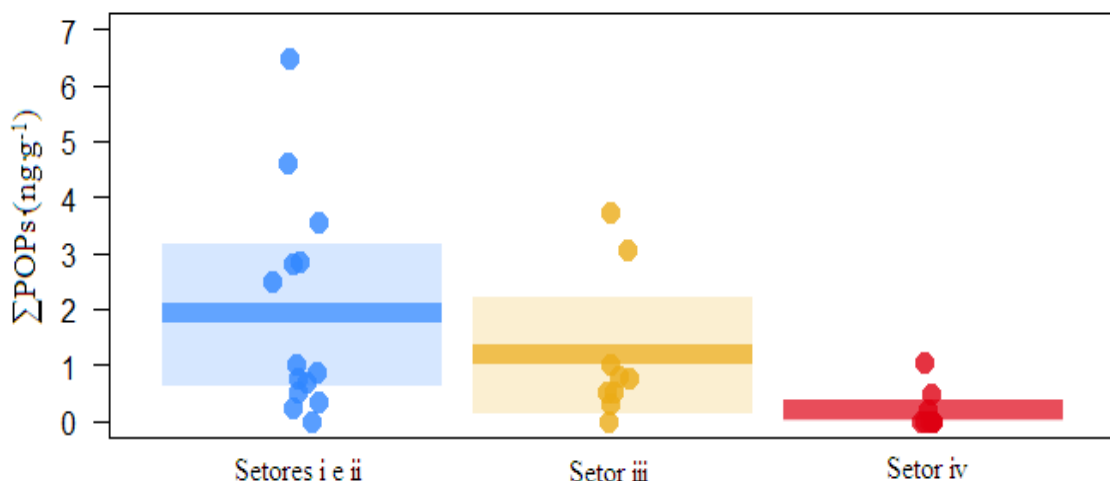


FIGURA 10: ΣPOPs (PCBs+OCPs+PBDEs) (EM ng g⁻¹) E MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES NOS QUATRO SETORES ESTUDADOS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR.

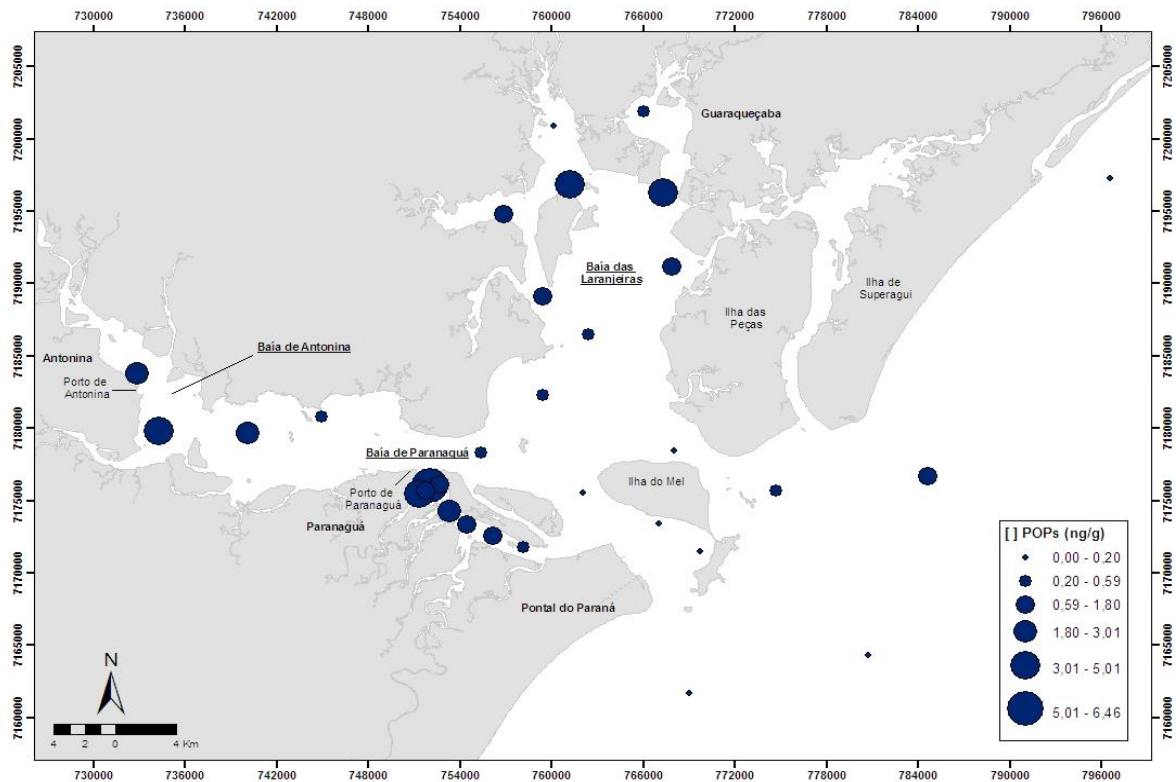


FIGURA 11: MAPA COM A DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE POPs EM ng g^{-1} NOS PONTOS ANALISADOS.

Os PCBs foram detectados somente no eixo leste-oeste. Este padrão pode ser explicado pelo sistema portuário bem desenvolvido e pela presença da cidade de Paranaguá, pois 92 % de todos os congêneres detectados no CEP estiveram presentes nos pontos do Canal da Cotinha, próximos a desembocadura do rio Itiberê (FIGURA 12), que sofre influência direta dos aporte antropogênicos da cidade de Paranaguá bem como grande parte do esgoto não tratado da cidade (KOLM et al., 2002). Nessa região, houve concentrações de α -HCH que ficaram acima dos níveis de referência da resolução CONAMA 454/12. CAMARGO (2011) e ABREU-MOTA et al. (2013) observaram valores altos de HPAs e esteróis fecais, se comparados com outras áreas do CEP, evidenciando a cidade de Paranaguá e as atividades praticadas na região como possíveis fontes poluidoras do estuário.

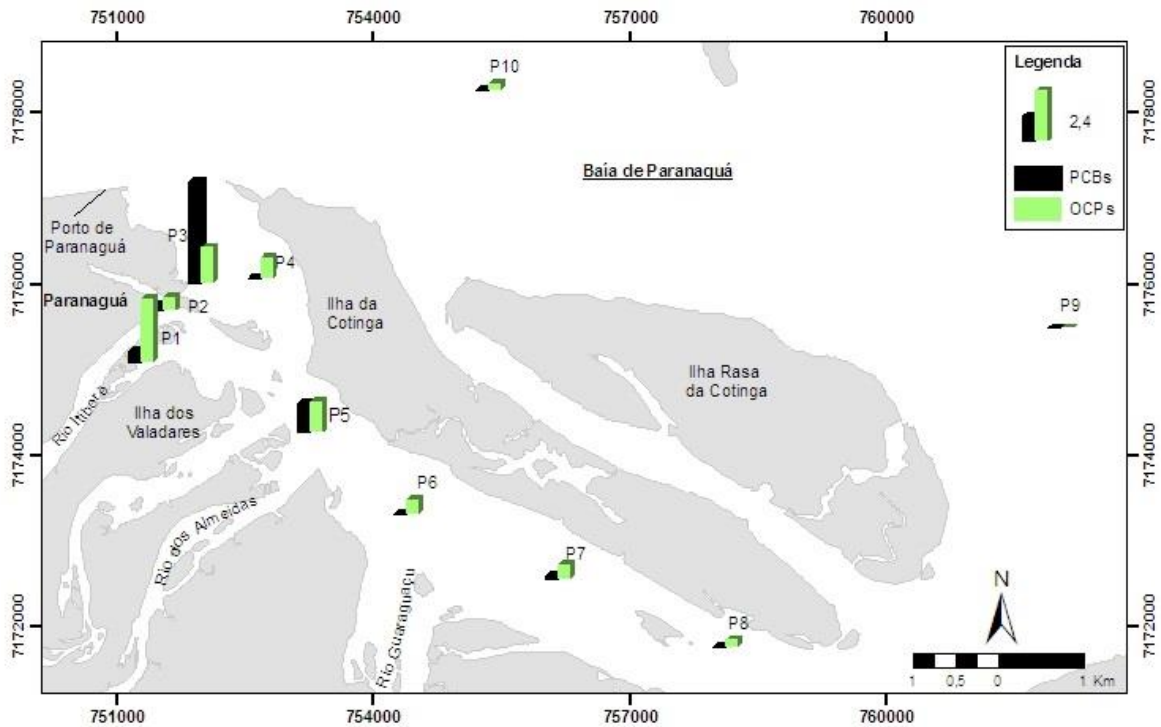


FIGURA 12: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g^{-1}) NO CANAL DA COTINGA.

Os OCPs também apresentaram as maiores concentrações no eixo leste-oeste, sendo que houve uma contribuição significativa na Baía de Antonina (FIGURA 13), onde em três dos quatro pontos analisados, os compostos α -HCH e DDT, ficaram acima dos níveis de contaminação estabelecidos pela resolução CONAMA 454/12. Se comparada com a Baía de Paranaguá, a região de Antonina tem historicamente uma prática agrícola mais intensa, com $63,1 \text{ km}^2$ de cobertura de solo ligada a atividades agropecuárias (PAULA et al., 2006), o que pode ter contribuído para a introdução de pesticidas para o estuário. Além disso, a Baía de Antonina recebe a contribuição de material terrígeno proveniente dos rios Cachoeira, Faisqueira e Nhundiaquara (MANTOVANELLI et al., 2004), que podem carregar concentrações de poluentes provenientes do interior do continente.

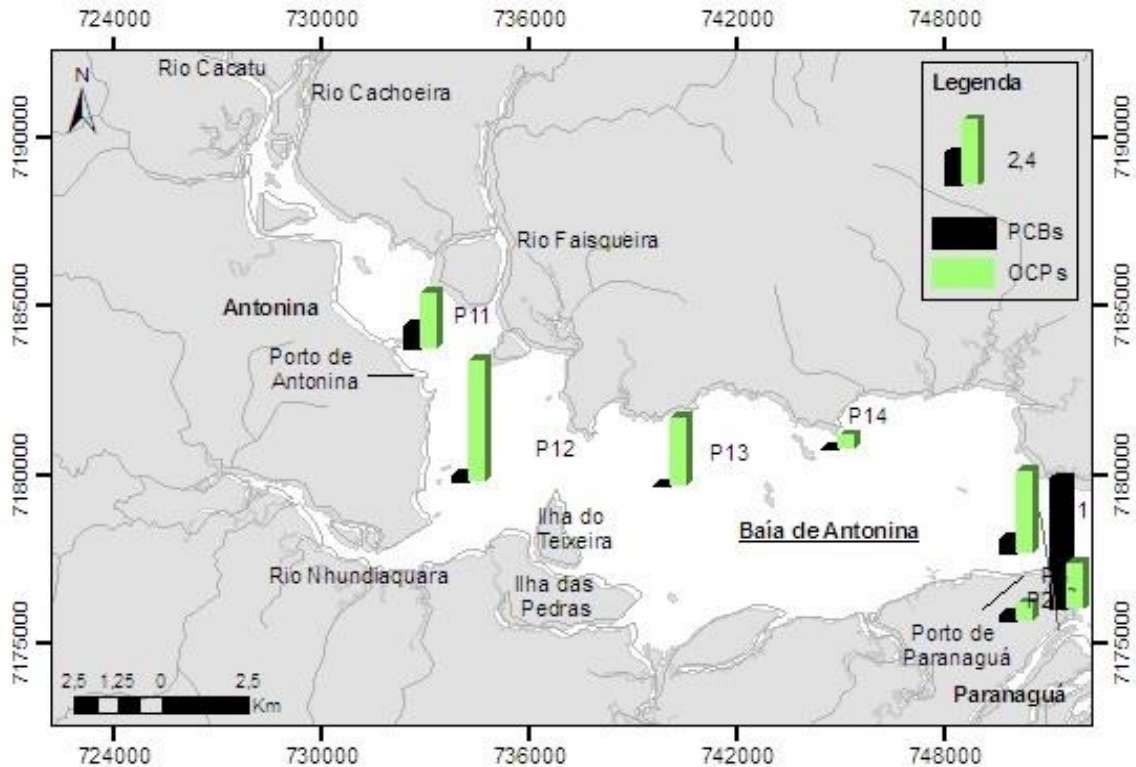


FIGURA 13: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g^{-1}) NA BAÍA DE ANTONINA.

Apesar de ter atividades antrópicas reduzidas, a Baía das Laranjeiras (FIGURA 14) possui pequenas comunidades estabelecidas com atividades de subsistência e um histórico de atividades agrícolas que podem servir como possíveis fontes de introdução de OCPs. RIZZI (2007) encontrou concentrações consideráveis de DDTs em ostras da região e considera que o transporte atmosférico possa ter contribuído para ocorrência destes compostos nessa área, que é mais afastada dos centros urbanos em desenvolvimento do estuário. Esses dois fatores podem ter auxiliado na ocorrência de OCPs nessa região.

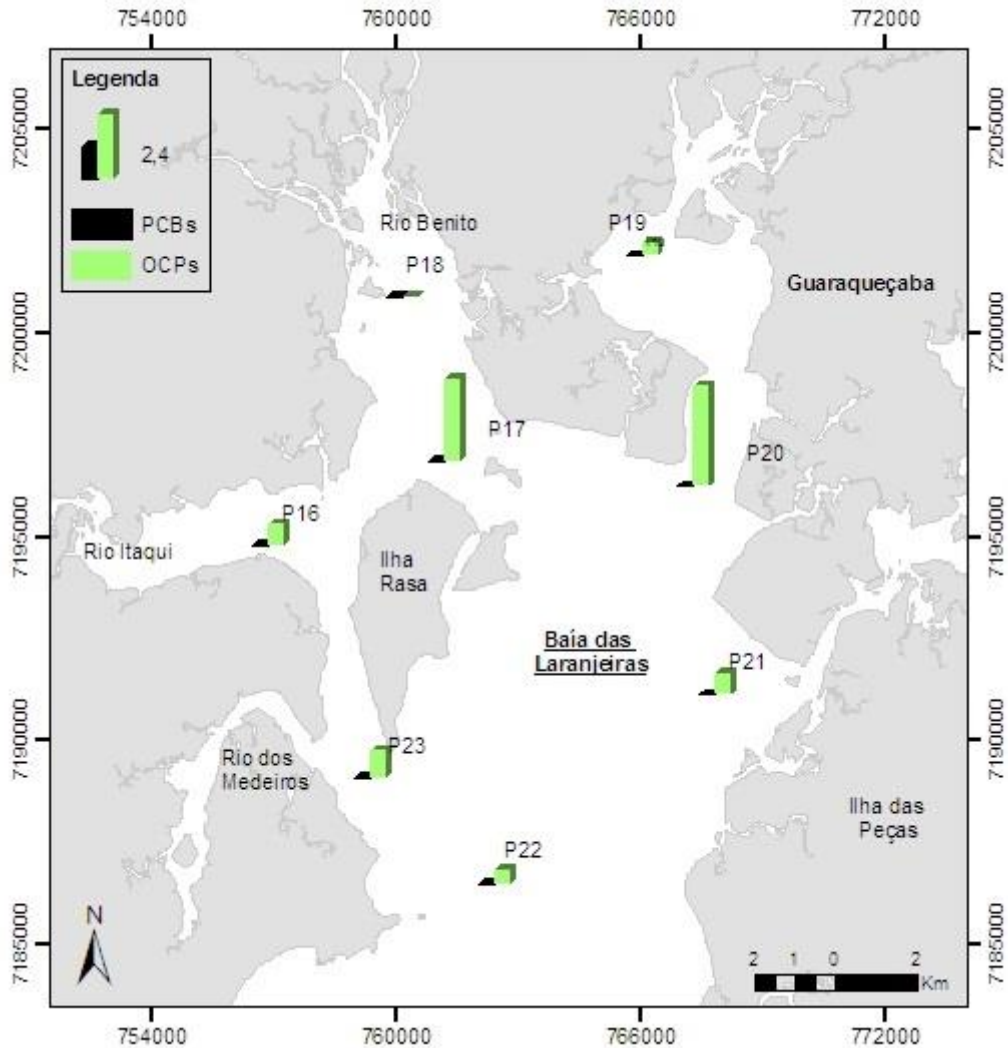


FIGURA 14: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g^{-1}) NA BAÍA DAS LARANJEIRAS.

Como esperado, os pontos com as menores concentrações foram os das desembocaduras do CEP e da plataforma rasa, que representam a região mais afastada das principais fontes antrópicas do CEP e apresenta um tipo de sedimento mais grosseiro. A maioria dos valores encontrados foi abaixo do limite de detecção, com exceção dos pontos 26 (0.20 ng g^{-1}), 27 (0.47 ng g^{-1}) e 29 (1.05 ng g^{-1}) (FIGURA 15) que apresentaram uma pequena quantidade de OCPs, o que pode estar relacionado com a granulometria do local amostrado, pois são os pontos com a maior concentração de silte e argila da porção mais externa do estuário (BET et al., 2015).

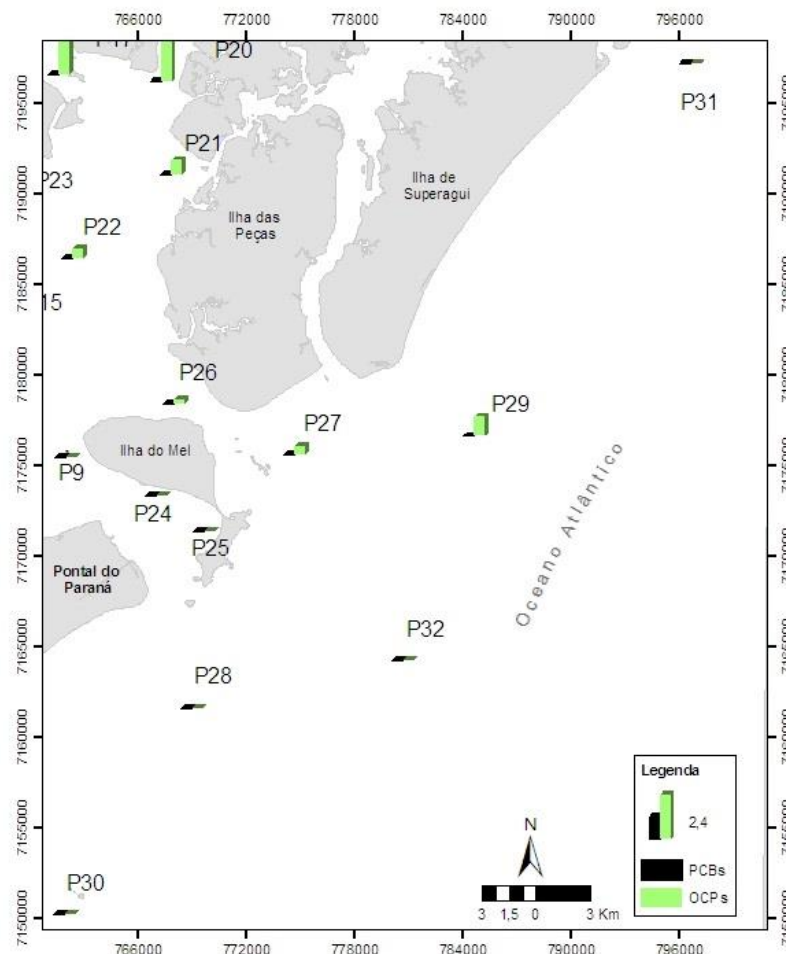


FIGURA 15: MAPA COM AS CONCENTRAÇÕES DE OCPs E PCBs TOTAIS (EM ng g^{-1}) NAS DESEMBOCADURAS NORTE E SUL E NA PLATAFORMA RASA PARANAENSE.

Essas concentrações podem ser explicadas pelo transporte do material contaminado, paralelo à costa, proporcionado pela deriva longitudinal. Na maré vazante, a matéria orgânica advinda do interior do estuário, atinge a plataforma rasa, e então, pode se depositar nas regiões mais próximas à desembocadura ou ser transportada na direção norte, onde se localizam os pontos P27 e P29. Além disso, como o descarte do material dragado do interior do estuário é realizado nas imediações próximas a esses pontos, é possível que os pesticidas presentes nos sedimentos dragados possam ser transportados em direção aos pontos P27 e P29 (BET et al., 2015), ou seja, a área de descarte pode ser considerada fonte de OCPs provenientes das atividades humanas, que carreados pelas correntes, depositam-se na desembocadura norte e a nordeste dela.

Nesses dois pontos, BET et al. (2015) verificaram concentrações de compostos provenientes de fontes continentais biogênicas (*n*-alcanos ímpares de maior massa molar ($n\text{-C}_{23} - \text{C}_{35}$)) além de HPAs que podem estar relacionadas às

atividades humanas realizadas no CEP, evidenciando que a origem dos OCPs presentes no local pode estar relacionada com o interior do estuário.

7.3 ORIGEM DE POPs

A distância das fontes de PCBs pode ser determinada através da análise da massa molar de cada congênere, que por sua vez está diretamente relacionada com a quantidade de cloros na molécula (RITTER et al., 1995). Nesse estudo todos os congêneres de PCBs detectados possuem no máximo cinco átomos de cloro ligados em sua estrutura e são classificados como leves, por isso são mais voláteis, têm maior capacidade de transporte e podem ter chegado ao CEP pelo transporte atmosférico. Apesar dos PCBs serem proibidos no Brasil desde 1981, países como Uruguai, Bolívia e Paraguai não possuem leis contra o uso desses contaminantes (BARRA et al., 2006; COMBI et al., 2013b), tornando-se fontes potenciais de PCBs.

Em contrapartida, a distribuição de PCBs no CEP está restrita apenas às áreas de maior urbanização e esses compostos mais leves podem estar relacionados com o tipo de mistura técnica utilizada na região. Uma vez que as composições dos produtos contendo PCBs são conhecidas, é possível correlacionar os graus de cloração encontrados em amostras ambientais com as formulações das misturas de PCBs mais comercializadas e assim atestar sobre às prováveis fontes de contaminação (PENTEADO & VAZ, 2001). COMBI et al. (2013b) identificou como provável fonte para o CEP a mistura Aroclor 1254, enquanto KOIKE (2007) e RIZZI (2007) associou as concentrações encontradas as misturas Aroclor 1254 e o 1242. As misturas Aroclor 1221, 1232, 1016, 1242 e o 1248 são misturas que tem o predomínio de congêneres leves, entretanto, por causa do número limitado de amostras que apresentaram concentrações detectáveis dos compostos analisados e as concentrações próximas do limite de detecção nos locais onde os PCBs foram determinados, não foi possível realizar uma avaliação precisa quanto à mistura técnica que serviu de fonte destes compostos na área estudada.

Quanto aos OCPs, é provável que a origem desses contaminantes seja agrícola, pois não existem registros de epidemias de doenças tropicais na região. Especificamente para o DDT, BARRA et al. (2006) indicou que é possível que esse composto esteja contido como uma impureza no inseticida dicofol, tornando-o uma provável fonte atual de DDT. O dicofol é um candidato à entrar na lista de compostos

banidos pela Convenção de Estocolmo (UNEP, 2015). No ano de 2000, o Brasil importou e também produziu 209 toneladas deste produto, que é utilizado principalmente no cultivo de maçã, algodão e cítricos no estado do PR (JORGE, 2014).

A análise dos níveis de DDTs, DDEs e DDDs permite inferir se houve entrada recente de DDT no ambiente, pois o pesticida DDT gradualmente transforma-se em DDD e DDE em condições redutoras e oxidantes, respectivamente. Em geral, se as concentrações de DDT predominam sobre as concentrações de seus metabólitos, é provável que existam fontes recentes desses contaminantes (BARAKAT et al., 2012). Neste estudo, o somatório das concentrações de todos os pontos do estuário revelou maior ocorrência de DDD (FIGURA 16), a predominância do metabólito p,p'-DDD pode ser explicada pelos processos de degradação do DDT em condições anaeróbicas e, provavelmente, está ligada à uma antiga introdução do composto no estuário. As menores concentrações do DDE podem estar relacionadas com a conversão desse composto em DDMU (4,4'-(2,2,2-Tricloroetano-1,1-diyl)bis(clorobenzeno)) em condições anaeróbicas, que se degrada mais rapidamente que o DDD (ATSDR, 2002b).

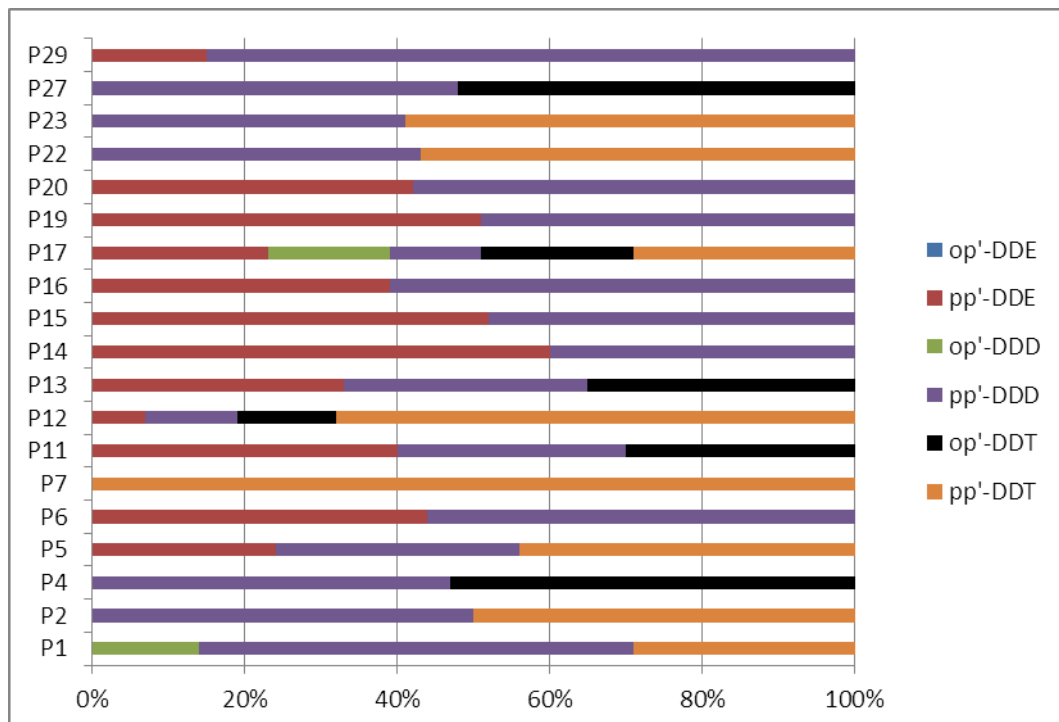


FIGURA 16: PORCENTAGENS DE DDTs NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

As maiores porcentagens de DDT nos pontos P4, P7, P12, P22 e P23 podem inferir que existe uma introdução recente desse composto. No entanto, a razão $(DDE + DDD)/\sum DDT$, também pode ser utilizada para identificar se a contaminação por DDT é recente ou pretérita, se o resultado for maior que 0,50, então a introdução desses contaminantes é histórica (ALONSO-HERNÁNDEZ et al., 2014). Essa razão pode ser calculada em todos os pontos em que o DDT foi detectado e o valor obtido foi maior que 0,50 (TABELA 14), indicando uso pretérito desses contaminantes no estuário, com exceção apenas dos pontos P7 e P12, que podem estar recebendo uma contribuição recente de DDT.

TABELA 14: CONCENTRAÇÃO DE DDTs E SEUS METABÓLITOS (EM ng g⁻¹) E RESULTADO DA RAZÃO $(DDE + DDD)/\sum DDT$.

	P1	P2	P4	P5	P7	P11
op'-DDE	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
pp'-DDE	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,14	< 0,05	0,27
op'-DDD	0,27	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
pp'-DDD	1,11	0,11	0,28	0,19	< 0,05	0,2
op'-DDT	< 0,05	< 0,05	0,31	< 0,05	< 0,05	0,2
pp'-DDT	0,56	0,11	< 0,05	0,26	0,32	< 0,05
$(DDE + DDD)/\sum DDT$	2,46	1,00	0,90	0,87	0,00	1,27
	P12	P13	P17	P22	P23	P27
op'-DDE	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
pp'-DDE	0,24	0,27	0,21	< 0,05	< 0,05	< 0,05
op'-DDD	< 0,05	< 0,05	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05
pp'-DDD	0,39	0,26	0,11	0,15	0,13	0,13
op'-DDT	0,41	0,29	0,18	< 0,05	< 0,05	0,14
pp'-DDT	2,18	< 0,05	0,26	0,2	0,19	< 0,05
$(DDE + DDD)/\sum DDT$	0,39	1,16	0,80	0,75	0,68	0,92

As maiores concentrações de α -HCH sobre as de γ -HCH (FIGURA 17) encontradas neste estudo também podem indicar o aporte de fontes antigas, já que o γ -HCH é um isômero relativamente instável e ao entrar em contato com o ambiente é convertido à α -HCH (MOHAMMED et al., 2011). Entretanto, KOIKE (2007) verificou o β -HCH como metabólito predominante na região, esse isômero é o mais estável e resistente a degradação bacteriana e, quanto mais antigo é o aporte, maior é a probabilidade desse isômero exceder-se sobre os outros. Então as maiores concentrações de α -HCH podem estar ligadas à uma introdução recente de misturas técnicas contendo HCH.

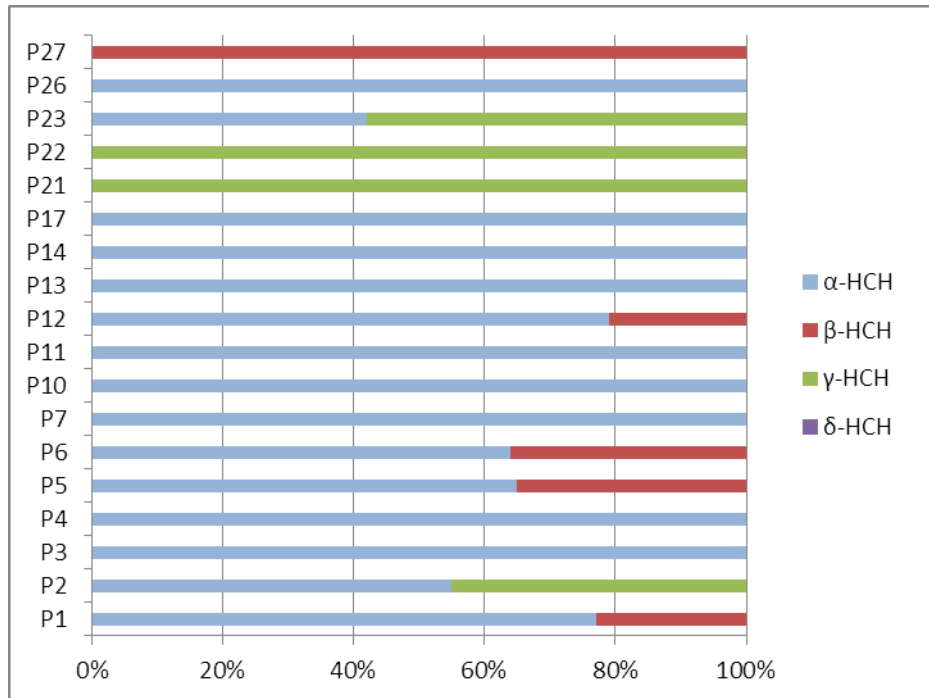


FIGURA 17: PORCENTAGENS DE HCHs NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

A razão $\sum\text{DDTs}/\sum\text{PCBs}$ pode indicar o setor característico de uma região (agrário ou industrial). Valores baixos ($< 1,0$) indicam predomínio de introdução de compostos de origem industrial, e valores altos ($>1,0$) de introdução relacionada à utilização de organoclorados na agricultura (VETTER et al., 1996). Devido às baixas concentrações nos pontos amostrados, não foi possível calcular essa razão, entretanto pode-se observar diferenças entre os dois eixos do CEP, o leste-oeste apresentou maiores concentrações de PCBs, e o norte-sul, sem as maiores cidades do CEP e os portos, apresentou uma contribuição significativa de pesticidas, portanto pode ser considerado agrário (FIGURA 18). Em um panorama geral, as concentrações de DDTs para o CEP foram maiores ($13,7 \text{ ng g}^{-1}$) que os níveis de PCBs totais ($8,05 \text{ ng g}^{-1}$), quando se considera todos os pontos amostrais. Os PBDEs, que poderiam ser um indicativo de uma região mais urbanizada, também não foram detectados, indicando que o estuário não possui características de polo industrial de desenvolvimento elevado.

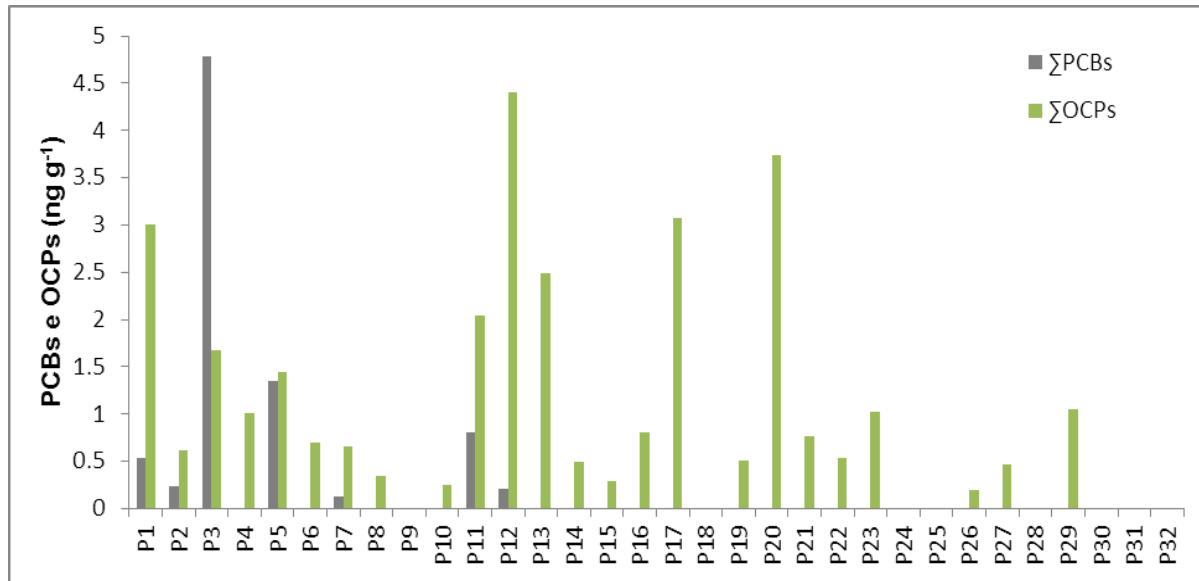


FIGURA 18: COMPARAÇÃO ENTRE Σ PCBs E Σ OCPs EM TODOS OS PONTOS AMOSTRADOS.

7.4 NÍVEIS DE POPs NO BRASIL E NO MUNDO

Os valores encontrados nesse trabalho foram comparados com as concentrações obtidas em outras regiões do Brasil e do mundo (TABELA 15). Apesar das diferentes características de cada área amostrada e do número de POPs analisados, essa comparação contribui para um inventário global de introdução desses compostos no ambiente (COMBI et al., 2013b). As concentrações do CEP se assemelham com regiões de atividades antrópicas mínimas, como a Baía de Guaratuba, Brasil (COMBI et al., 2013a), Antártica (ZHANG et al., 2015) e o Ártico (JIAO et al., 2009).

TABELA 15: COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES MÍNIMAS E MÁXIMAS OBTIDAS DE POPs NESTE ESTUDO COM NÍVEIS DE OUTRAS REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.

Localização	Σ OCPs (ng g ⁻¹)	Σ PCBs (ng g ⁻¹)	Σ PBDEs (ng g ⁻¹)	Referências
América				
CEP, Brasil	nd - 4,41	nd - 4,78	nd - <0,05	Este estudo
CEP, Brasil	na	nd - 6,65	na	COMBI et al. (2013b)
CEP, Brasil	nd - 3,65	1,12 - 8,41	na	KOIKE (2007)
Baía de Guaratuba, Brasil	nd - 1,52	nd - 5,62	na	COMBI et al. (2013a)
Baía de Santos, Brasil	na	0,03 - 254,0	na	BÍCEGO et al. (2006)
Baía de Guanabara, Brasil	16,1 - 68,4	17,8 - 184,2	na	SOUZA et al. (2008)
Golfo de Batabanó, Cuba	nd - 1,26	0,11 - 0,28	na	ALONSO-HERNANDEZ et al. (2014)
Baía de Casco, EUA	nd - 455,5	0,3 - 148	na	WADE et al. (2008)
África				
Lago Qarun, Egito	nd - 169,0	1,48 - 137,2	na	BARAKAT et al. (2012)
Europa				
Rio Lambro, Itália	2,7 - 78,0	10,0 - 3054	na	BETTINETTI et al. (2003)
Rio Morava, Republica Tcheca	na	na	nd - 0,47	KUKUCKA et al. (2015)
Svalbard, Ártico noruegues	0,7 - 1,1	0,18 - 13,0	0,05 - 0,60	JIAO et al. (2009)
Ásia				
Baía de Nha Trang, Vietnã	0,42 - 20,1	na	na	DU et al. (2015)
Baía de Masan, Coréia	nd - 93,8	2,48 - 75,0	1,7 - 54,1	HONG et al. (2003; 2009)
Golfo Pérsico, Kuwait	0,1 - 5,7	0,1 - 149	0,05 - 5,69	ALI et al. (2015)
Estuário de Shuangtaizi, China	0,02 - 14,57	na	na	YUAN et al. (2015)
Antártica				
Ilha de King George, Antártica	0,09 - 1,26	0,85 - 2,47	na	MONTONE et al. (2001) ZHANG et al. (2015)

nd: não detectado; na: não analisado

Os níveis do CEP encontram-se inferiores, se contrapondo às regiões mais desenvolvidas e populosas do Brasil e do mundo (ALONSO-HERNANDEZ et al., 2014; BICEGO et al., 2006; DU et al., 2015; HONG et al., 2003; SOUZA et al., 2008; YUAN et al., in press). Esses valores sugerem um local com pressões ambientais reduzidas, porém, a detecção de compostos sintéticos como os POPs indica que a região, mesmo que em menor escala, está sujeita às atividades humanas que devem ser monitoradas para que os níveis dessas substâncias continuem baixos.

Os POPs, substâncias lipofílicas e bioacumuladoras, são encontradas nos tecidos dos organismos em maiores concentrações que nos sedimentos (JORGE, 2014; KAJIWARA et al., 2004; LAILSON-BRITO et al., 2010; LIEBEZEIT et al., 2011; SOUZA et al., 2008). Mesmo que em baixos níveis, os POPs detectados em sedimentos são motivos de preocupação, já que processos de remobilização podem disponibilizar os poluentes para os organismos tornando-os passíveis à bioacumulação e à biomagnificação, sendo que a concentração dos poluentes pode aumentar em alguns ou em todos os níveis da cadeia trófica.

8 CONCLUSÃO

O presente estudo avaliou os níveis e a distribuição de POPs em 32 amostras de sedimentos superficiais do CEP. Os resultados indicaram baixa introdução recente desses contaminantes se comparados com outras regiões do Brasil e do mundo. Apesar do interior do CEP ser caracterizado por uma maior presença de atividades antrópicas, os níveis encontrados são pouco significativos, sendo que os POPs são encontrados em concentrações mais elevadas principalmente nos sedimentos próximos às suas possíveis fontes, gerando um gradiente decrescente de concentração nos quatro setores estudados.

Este trabalho produziu dados inéditos referentes à distribuição de POPs em todo o CEP, permitindo uma visão ampla da distribuição de POPs da região, contribuindo para o inventário global deste compostos no ambiente. Para auxiliar na avaliação da saúde do ambiente em questão são indicados trabalhos futuros analisando outros compartimentos ambientais, principalmente bióticos, em que poderiam ser coletados organismos representativos da coluna d'água e organismos bentônicos, além de uma análise de POPs na coluna d'água, tanto adsorvidos no material particulado quanto dissolvidos.

Mesmo que a maioria dos contaminantes não estejam ultrapassando os níveis de contaminação estabelecidos pela resolução CONAMA 454/12, destaca-se a importância de se gerar dados sobre esses contaminantes, que permanecem por longos períodos no ambiente, causando efeitos sobre a biota e podem retornar ao ambiente através da remobilização de sedimentos depositados em períodos de maior uso destes contaminantes. Além disso, são vários os empreendimentos na região costeira previstos para serem implantados em toda a costa paranaense, e a tendência das atividades industriais, urbanas e portuárias na região é de aumentar significativamente, o que resultará em impactos antrópicos, de modo que será cada vez mais necessário um monitoramento de poluentes no CEP, para que os níveis continuem baixos.

9 REFERÊNCIAS

ABREU-MOTA, M.A. de; BARBOZA, C.A.M.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. **Chemosphere**, v. 103, p. 156-163, 2014.

ALI, N.; ALI, L.N.; EQANI, S.A. M.A.S.; ISMAIL, I.M.I; MALARVANNAN, G.; KADI, M.W.; BASAHI, J.M.A.; COVACI, A. Organohalogenated contaminants in sediments and bivalves from the Northern Arabian Gulf. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 432–439, 2015.

ALONSO-HERNANDEZ, C.M.; MESA-ALBERNAS, M.; TOLOSA, I. Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Gulf of Batabanó, Cuba. **Chemosphere**, v. 94, p. 36–41, 2014.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chlordane**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 1994.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Mirex and Chlordecone**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 1995.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Endrin**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 1996.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Aldrin/Dieldrin**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2002a.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2002b.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Methoxychlor**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2002c.

ATSDR. Agency for toxic substances and disease registry. **Toxicological profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2005.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Heptachlor and Heptachlor Epoxide**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2007.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Endosulfan**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2015a.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Hexachlorobenzene**. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2015b.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 622 p. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARAKAT, A.O.; KHAIRY, M.; AUKAILY, I. Chemosphere Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. **Chemosphere**, v. 90, n. 9, p. 2467–2476, 2012.

BARBOZA, C.A.D.M.; HADLICH, H. L.; SANDRINI-NETO, L.; MARTINS, C.D.C.; LANA, P.D.C. Is the distribution of the lancelet *Branchiostoma caribaeum* affected by sewage discharges? An analysis at multiple scales of variability. **Marine pollution bulletin**, v. 69, n. 1-2, p. 178–88, 2013.

BARÓN, E.; BOSCH, C.; MÁÑEZ, M.; ANDREU, A.; SERGIO, F.; HIRALDO, F.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Temporal trends in classical and alternative flame retardants in bird eggs from Doñana Natural Space and surrounding areas (south-western Spain) between 1999 and 2013. **Chemosphere**, v. 138, p. 316–323, 2015.

BARRA, R.; COLOMBO, J.C.; EGUREN, G.; GAMBOA, N.; JARDIM, W.F. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 185, p. 1–33, 2006.

BET, R.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, p. 183-195, 2015.

BET, R. **Origem e Destino da Matéria Orgânica Sedimentar na Região de Desembocadura do Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná/Brasil Utilizando Marcadores Orgânicos Geoquímicos**. 86 p. Monografia (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

BETTINETTI, R.; GIAREI, C.; PROVINI, A. Chemical analysis and sediment toxicity bioassays to assess the contamination of the River Lambro (Northern Italy). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 45, n. 1, p. 72–78, 2003.

BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; SILVA, D.A.M.D.; LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.C.; SASAKI, S.T.; PELLIZARI, V.H.; WEBER, R.R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1784–1832, 2006.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BOTARO, D. & TORRES, J.P.M. Difenil Éteres Polibromados (PBDEs) – Novos Poluentes, Antigos Desafios. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 167–178, 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Portaria n° 356. **Diário Oficial da União**. Brasília, outubro de 1971a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Portaria n° 357. **Diário Oficial da União**. Brasília, outubro de 1971b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Portaria n° 339. **Diário Oficial da União**. Brasília, setembro de 1985.

BRASIL. Ministérios do Interior, da Indústria e do Comércio e das Minas e Energia, Portaria interministerial n° 19. **Diário Oficial da União**. Brasília, janeiro de 1981.

BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, Portaria n° 02. **Diário Oficial da União**. Brasília, março de 2010.

CAMARGO, M.Z. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em Sedimentos Superficiais do Ambiente Estuarino no Entorno da Cidade de Paranaguá – PR**. 46 p. Monografia (Graduação em Oceanografia) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2011.

CHENG, Z.; LIN, T.; XU, W.; XU, Y.; LI, J.; LUO, C.; ZHANK, G. A preliminary assessment of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in deep-sea sediments from the Indian Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 94, p. 323-328, 2015.

CHOUERI, R.B.; CESAR, A.; TORRES, R.J.; ABESSA, D.M.S.; MORAIS, R.D.; PEREIRA, C.D.S.; NASCIMENTO, M.R.L., MOZETO, A.A; RIBA, I.; DELVALLS, T.A. Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 7, p. 1824–1831, 2009.

CIPRO, C.V.Z. **Poluentes Orgânicos e Isótopos Estáveis no Ecossistema da Baía de Almirantado, Ilha Rei George, Antártida**. 225 p. Dissertação (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R.C.L.; MAHIQUES, M.M. de; MARTINS, C.C. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1-2, p. 247–52, 2013a.

COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FERREIRA, P.A.L.; MANSUR, A.V.; FIGUEIRA, R.C.L.; MAHIQUES, M.M.; MONTONE R.C.; MARTINS, C.C. Sources and temporal patterns of polychlorinated biphenyls around a large South American grain-shipping port (Paranaguá Estuarine System, Brazil). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, n. 4, p. 573–82, 2013b.

D'AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. DDT (Dicloro difenil tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - Uma revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 995–1002, 2002.

DU, H.T.; KUNZMANN, A. The Sediment Load and Deposition by River Discharge and Their Relation to Organochlorine Pesticides Pollutants in the Sediment Bottom of Nha. **Ocean Science Journal**, v. 50, p. 455–466, 2015.

FALKENBERG, A.V. **Estudo da Dispersão, Mistura e Qualidade da Água do Complexo Estuarino de Paranaguá com Uso de Modelagem Numérica**. 160p. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos), Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2009.

FIEDLER, H. Polychlorinated biphenyls (PCBs): use and environmental releases. Proceedings of the Subregional Meeting on Identification and Assessment of Releases of Persistent Organic Pollutants (POPs). **Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals**. St. Petersburg, Russian Federation. p. 81 –103, 1997.

GAO, L.R.; XIA, D.; TIAN, H.Z.; ZHANG, H. J.; LIU, L.D.; WANG, Y.W. Concentrations and distributions of 18 organochlorine pesticides listed in the Stockholm Convention in surface sediments from the Liaohe River basin, China. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 50, n. 5, p. 322–330, 2015.

HONG, S.H.; YIM, U.H.; SHIM, W.J.; OH, J.R.; LEE, I.S. Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides in sediments from Masan Bay, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 244–253, 2003.

HONG, S.H.; MUNSCHY, C.; KANNAN, N.; TIXIER, C.; TRONCZYNSKI, J.; HEAS-MOISAN, K.; SHIM, W.J. PCDD/F, PBDE, and nonylphenol, contamination in a semi-enclosed bay (Masan Bay, South Korea) and a Mediterranean lagoon (Thau, France). **Chemosphere**, v. 77, p. 854-862, 2009.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Censo demográfico, 2010.

<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=411820&search=parana|paranagua>. Acesso em 25 de julho de 2015.

JIAO, L.; ZHENG, G.J.; BINH, T.; RICHARDSON, B.; CHEN, L.; ZHANGC, Y.; YEUNG, L.W.; LAM J.C.W.; YANG, X.; LAM, P.K.S.; WONG, M.H. Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard , Norwegian Arctic : Levels , sources and fluxes. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 4, p. 1342–1351, 2009.

JORGE, P.B. **Paula Baldassin Jorge Pinguim-de-Magalhães (*Spheniscus magellanicus*) como indicador da ocorrência de poluentes orgânicos persistentes**. 120 p. Dissertação (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

KAJIWARA, N.; MATSUOKA, S.; IWATA, H.; TANABE, S.; ROSAS, F.C.W.; FILLMANN, G.; READMAN, J.W. Contamination by Persistent Organochlorines in Cetaceans Incidentally Caught Along Brazilian Coastal Waters. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 46, n. 1, p. 124–134, 2004.

KLÁNOVÁ, J.; MATYKIEWICZOVÁ, N.; MÁČKA, Z.; PROSEK, P.; LÁSKA, K.; KLÁN, P. Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. **Environmental pollution**, v. 152, n. 2, p. 416–23, 2008.

KOIKE, R.S. **Caracterização do Estado de Contaminação por Organoclorados em Água, Sedimento e Ostras do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná – Brasil)**. 78 p. Dissertação (Mestrado em Física, Química e Geológica), Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2007.

KOLM, H.E.; SCHOENENBERGER, M.F.; PIEMONTE, R.; SOUZA, P.S.A.; SCÜHLI, G.S.; MUCCIATTO, M.B.; MAZZUCO, R. Spatial Variation of Bacteria in Surface Waters of. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, p. 27–34, 2002.

KUKUČKA, P.; AUDY, O.; KOHOUTEK, J.; HOLT, E.; KALÁBOVÁ, T.; HOLOUBEK, I.; KLÁNOVÁ, J. Source identification, spatio-temporal distribution and ecological risk of persistent organic pollutants in sediments from the upper Danube catchment. **Chemosphere**, v. 138, p. 777–783, 2015.

LAILSON-BRITO, J.; DORNELES, P.R.; AZEVEDO-SILVA, C.E.; AZEVEDO, A.F. VIDAL, L.G.; ZANELATTO, R.C.; LOZINSKI, C.P.C.; AZEREDO, A.; FRAGOSO, A.B.L.; CUNHA, H.A.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. High organochlorine accumulation in blubber of Guiana dolphin, *Sotalia guianensis*, from Brazilian coast and its use to establish geographical differences among populations. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1800–1808, 2010.

LAMOUR, M.R.; SOARES, C.R.; CARRILHO J.C. Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do complexo estuarino de Paranaguá - PR. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 55, p. 77–82, 2004.

LAMOUR, M.R.; ANGULO, R.J.; SOARES, C.R. Bathymetrical Evolution of Critical Shoaling Sectors on Galheta Channel, Navigable Access to Paranaguá Bay, Brazil.

Journal of Coastal Research, v. 231, n. 1983, p. 49–58, 2007.

LANA, P.C., MARONE, E., LOPES, R.M. & MACHADO, E.C.. The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil. **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**, v. 144, p. 131-145, 2001.

LEÓN, V. M.; MORENO-GONZÁLEZ, R.; GARCÍA, V.; CAMPILLO, J. A. Impact of flash flood events on the distribution of organic pollutants in surface sediments from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain). **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-17, 2015.

LEONEL, J.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, D.K.; CASCAES, M.J.; DIAS, P.S.; BOTTA, S.; SANTOS, M.C.O.; MONTONE, R.C. Contamination by chlorinated pesticides, PCBs and PBDEs in Atlantic spotted dolphin (*Stenella frontalis*) in western South Atlantic. **Chemosphere**, v. 86, n. 7, p. 741–746, 2012.

LIBES, S. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 909p. Conway, South Carolina: Academic Press, 2009.

LIEBEZEIT, G.; BREPOHL, D.; RIZZI, J.; GUEBERT, F.; KROME, M.; MACHADO, E.; PIJANOWSKA, U. DDT in biota of Paranaguá Bay, Southern Brazil: Recent input and rapid degradation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 220, p. 181–188, 2011.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, p. 81–97, 1995.

MANTOVANELLI, A.; MARONE, E.; SILVA, E.T.; LAUTERT, L.F.; KLINGENFUSS, M.S.; PRATA, V.P.; NOERNBERG, M.A.; KNOPPERS, B.A.; ANGULO, R.J. Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 59, p. 523-537, 2004.

MARONE, E.; MACHADO, E.C.; LOPES, R.M.; TEIXEIRA, E. Land-ocean Fluxes in the Paranaguá Bay Estuarine System, Southern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 53, n. 870, p. 169–181, 2005.

MARTINS, C. C. **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARTINS, C.C.; BÍCEGO, M.C.; ANGELLI, J.L.F.; COMBI, T.; GALLICE, W.C.; MANSUR, A.V.; NARDES, E.; ROCHA, M.L. WISNIESKI, E.; CESCHIM, L.M.M.; RIBEIRO, A.P. Science of the Total Environment Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic. **Science of the Total Environment**, v. 417-418, p. 158–168, 2012.

MARTINS, C. C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de**

sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 237 p. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MAYERLE, R.; NARAYANAN, R.; ETRI, T.; ABD WAHAB, A.K. A case study of sediment transport in the Paranagua Estuary Complex in Brazil. **Ocean Engineering**, v. 106, p. 161–174, 2015.

MERHABY, D.; NET, S.; HALWANI, J.; OUDDANE, B. Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, n. 1-2, p. 284-93, 2015.

MOHAMMED, A.; PETERMAN, P.; ECHOLS, K.; FELTZ, K.; TEGERDINE, G.; MANOOA, A.; MARAJ, D.; AGARD, J.; ORAZIO, C. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain, Trinidad and Tobago. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 6, p. 1324–32, 2011.

MONTONE, R.C.; TANIGUCHI, S.; WEBER, R.R. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 611–614, 2001.

NASCIMENTO, M.G. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em Sedimentos Superficiais da Plataforma Rasa Paranaense.** 97 p. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros Ocênicos), Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2011.

NYBAKKEN, J. W. 516 p. **Marine Biology: an ecological approach.** 5thEd., 2001.

NOERNBERG, M.A.; LAUTERT, L.F.C.; ARAÚJO, A.D.; MARONE, E.; ANGELOTTI, R.; NETTO Jr, J.P.B.; KRUG, L.A. Remote Sensing and GIS Integration for Modelling the Paranaguá Estuarine Complex, Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1627-1631, 2006.

NOERNBERG, M.A.; ANGELOTTI, R.; CALDEIRA, G.A.; SOUSA, A.F.R. Environmental sensitivity assessment of Paraná coast for oil spill. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 12(2), p. 49–59, 2008.

PAULA, E.V. DE; CUNICO, C.; BOLDRINI, E.B. Controle do assoreamento e dos contaminantes por meio da gestão de bacias hidrográficas para o planejamento das dragagens portuárias na baía de Sntonina / Paraná / Brasil. **Ra'ega**, Curitiba: Editora UFPR, n. 12, p. 195–210, 2006.

PAZI, I.; KUCUKSEZGIN, F.; GONUL, L.T. Distribution and sources of organochlorinated contaminants in sediments from Izmir Bay (Eastern Aegean Sea). **Marine pollution bulletin**, v. 62, n. 5, p. 1115–9, 2011.

PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 390–398, 2001.

PESTANA, C.R.; BORGES, K.B.; FONSECA, P.; OLIVEIRA, D.P. Risco ambiental da aplicação de éteres de difenilas polibromadas como retardantes de chama. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 21, n. 2, p. 41–48, 2008.

RAHMAN, F.; LANGFORD, K. H.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. **The Science of the total environment**, v.275, p.1–17, 2001.

RITTER, L.; SOLOMON, K.R.; FORGET, J.; STEMEROFF, M.; O'LEARY, C. **A Review of Selected Persistent Organic Pollutants**. The International Programme on Chemical Safety (IPCS). Canadá, p. 1–149, 1995.

RIZZI, J. **Compostos Organoclorados em Ostras (*Crassostrea rhizophorae*) do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR**. 86 p. Monografia (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2007.

SHY C.; HSU, Y.; SHIH, S.; CHUANG, K.P.; LIN, C.; WU, C.; CHUANG, C.; CHAO R. Indoor Level of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Home Environment and Assessment of Human Health Risks. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, n. 4, p. 1494 – 1505, 2015.

SILVA, C.E.A.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. Toxicologia das Bifenilas Policloradas. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 179–187, 2007.

SOUZA, A.S.; TORRES, J.P.M.; MEIRE, R.O.; NEVES, R.C.; COURI, M.S.; SEREJO, C.S. 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. 186–92, 2008.

UNEP (United Environment Programme). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies, p. 75, 1992.

UNEP (United Nations Environment Programme). Geneva, disponível em: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>, Acesso em: 26/02/2015.

VETTER, W.; LUCKAS, B.; HEIDEMANN, G.; SKIRNISSON, K. Organochlorine residues in marine mammals from the northern hemisphere. A consideration of the composition of organochlorine residues in the blubber of marine mammals. **Science of the Total Environment**, v.186, p. 29–39, 1996.

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

WADE, T.L.; SWEET, S.T.; KLEIN, A.G. Assessment of sediment contamination in Casco Bay, Maine, USA. **Environmental Pollution**, v. 152, n. 3, p. 505–521, 2008.

WIT, C. A., HERZKE, D.; VORKAMP, K. Brominated flame retardants in the Arctic

environment - trends and new candidates. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 15, p.2885–2918, 2010.

YANG, S.; FU, Q.; TENG, M.; YANG, J. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and fish tissues from Lake Chaohu, central eastern China. **Archives of Environmental Protection**, v. 41, n. 2, p. 12–20, 2015.

YUAN, X.; YANG, X.; NA, G.; ZHANG, A.; MAO, Y.; LIU, G.; WANG, L.; LI, X. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments from the sand flats of Shuangtaizi Estuary, China: levels, distribution, and possible sources. **Environmental Science and Pollution Research** v. 22, n. 18, p. 14337-14348, 2015.

ZHANG, Q.; CHEN, Z.; LI, Y.; WANG, P.; ZHU, C.; GAO, G.; XIAO, K.; SUN, H.; ZHENG, S.; LIANG, Y.; JIANG, G. Occurrence of organochlorine pesticides in the environmental matrices from King George Island, west Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 142–149, 2015.