



Ricardo Cavalcanti Lavandier

**Ocorrência de Bifenilas Policloradas (PCBs) e
Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs) em
diferentes espécies de peixes da Baía da Ilha
Grande**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Rio de Janeiro
Março de 2011



Ricardo Cavalcanti Lavandier

Ocorrência de Bifenilas Policloradas (PCBs) e Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs) em diferentes espécies de peixes da Baía da Ilha Grande

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a Rosalinda Carmela Montone
Co-orientadora
USP

Dr^a Satie Taniguchi
USP

Prof^a Silvana Vianna Rodrigues
UFF

Prof. José Eugênio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de março de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Ricardo Cavalcanti Lavandier

Graduado em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. Participou de inúmeras atividades relacionadas ao estudo e à preservação do meio ambiente.

Ficha Catalográfica

Lavandier, Ricardo Cavalcanti

Ocorrência de bifenilas policloradas (PCBs) e éteres difenílicos polibromados (PBDEs) em diferentes espécies de peixes da Baía da Ilha Grande / Ricardo Cavalcanti Lavandier; orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira. – 2011.

120 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. PCBs. 3. PBDEs. 4. POPs. 5. Interferentes endócrinos. 6. Bioacumulação. 7. Peixes. 8. Baía da Ilha Grande. I. Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

“It’s times like these you learn to live again”
Foo Fighters

Agradecimentos

Inicialmente, a Deus por tudo o que passei nestes anos, pelos momentos bons e também pelos ruins, pois serviram de aprendizado.

Agradeço à minha namorada Juliana por todo o seu apoio, toda sua atenção, amor e paciência durante este difícil período.

Gostaria de agradecer à minha mãe Solange e minha avó Jusára por seus incentivos, por seu carinho e também por sempre acreditarem em mim.

Agradeço a todos os meus professores de graduação, os quais eu tenho tanto como exemplos a serem seguidos e também como grandes amigos que levarei por toda a vida.

Da mesma forma sou muito grato à Natalia Quinete por toda a sua ajuda, atenção e pelo imenso auxílio desde o meu primeiro dia no laboratório até os dias de hoje.

Agradeço também à Rachel Hauser e Mônica Vianna por todo o suporte, pela imensa ajuda em seu laboratório, bem com as idéias para o trabalho e correção do mesmo.

Devo também meus agradecimentos à Cibele Stivanin por sua grande ajuda durante o tratamento estatístico de meus dados e também por sua paciência para comigo.

À Tércia Seixas e Raquel Lavradas por me ajudarem em diversas situações em nosso laboratório, pelas coletas dos peixes e por todo o suporte operacional.

À Fátima Almeida por toda a sua dedicação aos alunos do Departamento de Química, pelas imensas ajudas e pela gigantesca paciência para comigo.

À Dr^a Rosalinda Montone por sua co-orientação e pelas análises de minhas amostras no GC-MS.

À Dr^a Satie Taniguchi por sua imensa ajuda, dedicação e generosidade durante todos os dias em que estive no Instituto Oceanográfico.

Um imenso agradecimento a Patrick Dias por sua assistência durante as análises, por ter me ensinado a quantificar as amostras, por suas sugestões com intuito de melhorar meu trabalho e pela mega ajuda durante os dias em que estive no Instituto Oceanográfico.

Agradeço à minha orientadora Isabel Moreira por sua atenção, gentileza e dedicação durante este trabalho.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado confiada a mim, à FAPERJ pelo apoio financeiro e à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela bolsa de isenção e pela oportunidade de fazer parte desta grande instituição.

Resumo

Lavandier, Ricardo Cavalcanti; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. **Ocorrência de Bifenilas Policloradas (PCBs) e Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs) em diferentes espécies de peixes da Baía da Ilha Grande.** PUC-Rio, 2011. 120p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As bifenilas policloradas e os éteres difenílicos polibromados constituem duas classes de poluentes orgânicos persistentes (POPs), altamente lipofílicos, capazes de resistir à biodegradação e bioacumular através da cadeia alimentar. Os PCBs foram utilizados principalmente como fluidos isolantes em capacitores e transformadores, bem como em diversos equipamentos elétricos. Os PBDEs são retardantes de chamas, os quais são aplicados em computadores, televisores e aparelhos elétricos e eletrônicos em geral. As altas concentrações destes poluentes no meio ambiente ocorrem por diversos fatores, dentre os quais podemos citar o descarte de equipamentos eletrônicos obsoletos. Ambos os poluentes são interferentes endócrinos, provocam alterações reprodutivas, possuem efeitos carcinogênicos e são neurotóxicos. Os seres humanos, por ocuparem o topo da cadeia alimentar, estão sujeitos a elevado risco de contaminação por estes compostos. No presente estudo, foram determinados os níveis de PCBs e PBDEs em diferentes espécies de peixes oriundos da Baía da Ilha Grande, localizada ao Sul do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Os PCBs foram os poluentes predominantes e os níveis de PBDEs estão abaixo do limite de quantificação. Os PCBs foram encontrados em três espécies de peixes e as concentrações variaram entre 2,29 e 27,60 ng g⁻¹ em peso úmido para amostras de músculos e entre 3,41 e 34,22 ng g⁻¹ também em peso úmido para amostras de fígados. O PCB-87 foi o congênere dominante, onde sua concentração média foi de 34,22 ng g⁻¹ em peso úmido nas amostras de corvinas. Foram estabelecidas correlações entre as concentrações de PCBs e variáveis biométricas dos indivíduos, tais como comprimento, peso e teor lipídico, bem como a diferenciação estatística em função da sazonalidade.

Palavras-chave

Química; PCBs; PBDEs; POPs; interferentes endócrinos; bioacumulação; peixes; Baía da Ilha Grande; Rio de Janeiro.

Abstract

Lavandier, Ricardo Cavalcanti; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva (Advisor). **Occurrence of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenylethers (PBDEs) in different species of fish from Ilha Grande Bay.** PUC-Rio, 2011. 120p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Polychlorinated biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenyls Ethers (PBDEs) are two highly lipophilic classes of persistent organic pollutants (POPs) able to resist degradation and with the ability to bioaccumulate through the food chain. PCBs were primarily used as insulating fluids in capacitors and transformers, as well as in several electrical equipments. The high levels of these pollutants in the environment can occur due to several factors, among which the disposal of obsolete electronic equipment. Both pollutants are endocrine disrupters that can cause reproductive alterations. They are neurotoxic and have carcinogenic effects. Humans, by occupying the top of food chain, are subject to a high risk of contamination by these compounds. In this study, we determined the levels of PBDEs and PCBs in different fish species from the Ilha Grande Bay, located in the southern state of Rio de Janeiro, Brazil. PCBs were the predominant pollutants and PBDEs levels were below the limit of quantification. PCBs concentrations were found in the different tissues of fish at concentrations ranging from 2.29 to 27.60 ng g⁻¹ wet wt in muscles and from 3.41 to 34.22 ng g⁻¹ wet wt in livers. PCB-87 was the major congener detected, with a mean concentration of 34.22 ng g⁻¹ wet wt in croaker samples. Correlations were established between the concentration of PCBs and biometric variables of the fish individuals, such as length and fat content, and a statistical variation due seasonality was also observed.

Keywords

Chemistry; PCBs; PBDEs; POPs; endocrine disrupters; bioaccumulation; fishes; Ilha Grande Bay.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
1.1. PCBs – Bifenilas Policloradas	16
1.1.1. Propriedades e utilizações dos PCBs	16
1.1.2. Toxicidade e persistência dos PCBs	18
1.2. PBDEs – Éteres Difenílicos Polibromados	20
1.2.1. Propriedades e utilizações dos PBDEs	20
1.2.2. Toxicidade e persistência dos PBDEs	22
1.2.3. Breve histórico dos PBDEs ao redor do mundo	25
2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES ESTUDADAS	27
2.1. <i>Micropogonias furnieri</i> (corvina)	27
2.2. <i>Mugil Liza</i> (tainha)	28
2.3. <i>Lepidopus caudatus</i> (peixe-espada)	28
3 JUSTIFICATIVA	30
3.1. Objetivo geral	31
3.2. Objetivos específicos	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1. Área de estudo	32
4.2. Amostragem	34
4.3. Cuidados analíticos	38
4.4. Soluções padrão	38
4.5. Análise química	40
4.6. Análise instrumental	45
4.7. Controle de qualidade	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Determinação do teor lipídico	50

5.2. PCBs nas amostras biológicas	52
5.3. PBDEs nas amostras biológicas	75
5.4. Ingestão de PCBs por parte da população humana	75
5.5. Aplicação da análise multivariada de dados à interpretação de dados ambientais	76
5.5.1. Distinção das espécies estudadas – corvinas	76
5.5.2. Distinção das espécies estudadas – tainhas	83
5.5.3. Distinção das espécies estudadas – peixes-espada	87
5.5.4. Discriminação dos tecidos estudados em relação a todas as espécies	90
6 CONCLUSÕES	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
8 APÊNDICE	114
8.1. Curvas analíticas dos principais PCBs e PBDEs encontrados	114
8.2. Cromatogramas típicos de PCBs e PBDEs	119

Lista de figuras

Figura 1. Estrutura química das bifenilas policloradas	16
Figura 2. Estrutura química dos éteres difenílicos Polibromados	20
Figura 3. Região da Baía da Ilha Grande e Baía de Sepetiba (adaptado de Kehrig, Malm e Moreira, 1998)	33
Figura 4. Somatório dos PCBs em função do grau de cloração para a espécie peixe-espada	70
Figura 5. Somatório dos PCBs em função do grau de cloração para a espécie corvina	70
Figura 6. Somatório dos PCBs em função do grau de cloração para a espécie tainha	71
Figura 7. Distribuição média dos PCBs em amostras de músculos e fígados de peixes-espada	72
Figura 8. Distribuição média dos PCBs em amostras de músculos e fígados de corvinas	73
Figura 9. Distribuição média dos PCBs em amostras de músculos e fígados de tainhas	74
Figura 10. Correlações entre variáveis da espécie corvina	78
Figura 11. Estimativa dos autovalores das variáveis através do Teste <i>Scree</i> (Corvinas)	79
Figura 12. Autovalores dos componentes principais dos PCBs das amostras de corvinas	80
Figura 13. Componentes principais dos PCBs das amostras de corvinas. Rotação: Varimax. (Fatores marcados são > 0,70)	80
Figura 14. Gráfico dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais das corvinas	82
Figura 15. Análise dos componentes principais das amostras de Corvinas	82
Figura 16. Correlações entre variáveis da espécie tainha	84

Figura 17. Estimativa dos autovalores das variáveis através do Teste <i>Scree</i> (Tainhas)	85
Figura 18. Autovalores dos componentes principais dos macroelementos das amostras de tainhas	85
Figura 19. Componentes principais dos PCBs das amostras de tainhas. Rotação: Varimax. (Fatores marcados são > 0,70)	86
Figura 20. Gráfico dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais das tainhas	86
Figura 21. Correlações entre variáveis da espécie peixe-espada	88
Figura 22. Estimativa dos autovalores das variáveis através do Teste <i>Scree</i> (Peixes-espada)	89
Figura 23. Componentes principais dos PCBs das amostras de peixes-espada. Rotação: Varimax. (Fatores marcados são > 0,70)	89
Figura 24. Correlações entre variáveis oriundas de todas as Espécies	91
Figura 25. Estimativa dos autovalores das variáveis através do Teste <i>Scree</i> (Fígados e músculos de todas as espécies)	92
Figura 26. Autovalores dos componentes principais dos PCBs das amostras de todas as espécies	92
Figura 27. Componentes principais dos PCBs das amostras de todas as espécies. Rotação: Varimax. (Fatores marcados são > 0,70)	93
Figura 28. Gráfico dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais de todas as amostras das três espécies de peixes analisados	93
Figura 29. Análise dos componentes principais de todas as amostras analisadas	94
Figura 30. Curva de calibração do PCB-28	114
Figura 31. Curva de calibração do PCB-52	115
Figura 32. Curva de calibração do PCB-70	115
Figura 33. Curva de calibração do PCB-87	116
Figura 34. Curva de calibração do PCB-101	117
Figura 35. Curva de calibração do PCB-110	117

Figura 36. Curva de calibração do PCB-118	117
Figura 37. Curva de calibração do PCB-153	118
Figura 38. Cromatograma típico de uma mistura de padrões de PBDEs a uma concentração de 100 ng mL ⁻¹	119
Figura 39. Cromatograma típico de uma mistura de padrões de PCBs a uma concentração de 100 ng mL ⁻¹	120

Lista de tabelas

Tabela 1. Parâmetros biológicos do primeiro grupo de amostras de peixes (<i>Lepidopus caudatus</i>).	35
Tabela 2. Parâmetros biológicos do segundo grupo de amostras de peixes (<i>Micropogonias furnieri</i>).	36
Tabela 3. Parâmetros biológicos do terceiro grupo de amostras de peixes (<i>Lepidopus caudatus</i> e <i>Micropogonias furnieri</i>).	36
Tabela 4. Parâmetros biológicos do terceiro grupo de amostras de peixes (<i>Mugil liza</i>).	37
Tabela 5. Teor de umidade para os músculos de corvinas coletadas na estação chuvosa.	43
Tabela 6. Teor de umidade para os músculos e fígados de corvinas coletadas na estação seca.	44
Tabela 7. Teor de umidade para os músculos e fígados de tainha.	44
Tabela 8. Íons monitorados dos PCBs em função do grau de halogenação.	46
Tabela 9. Íons monitorados dos PBDEs em função do grau de halogenação.	46
Tabela 10. Limites de Quantificação (LQ) dos PCBs (em ng g ⁻¹).	48
Tabela 11. Limites de Quantificação (LQ) dos PBDEs (em ng g ⁻¹).	49
Tabela 12. Percentual lipídico calculado em amostras de músculos de peixes-espada	50
Tabela 13. Percentual lipídico calculado em amostras de músculos de corvinas	51
Tabela 14. Percentual lipídico calculado em amostras de músculos e fígados de tainhas.	51

Tabela 15. Uso dos PCBs de acordo com o tipo de Aroclor (FONTE: Penteadó e Vaz, 2001).	53
Tabela 16. Principais congêneres encontrados na Baía da Ilha Grande e sua porcentagem em mol nas misturas Aroclor. (Dados extraídos de WHO, 1993).	54
Tabela 17. Concentrações médias (em ng g^{-1} de peso úmido), desvio padrão e faixa dos PCBs em 21 amostras de músculos de peixes-espada da Baía da Ilha Grande.	56
Tabela 18. Concentrações médias (em ng g^{-1} de peso úmido), desvio padrão e faixa dos PCBs em 21 amostras de fígados de peixes-espada da Baía da Ilha Grande.	58
Tabela 19. Concentrações médias (em ng g^{-1} de peso úmido), desvio padrão e faixa dos PCBs em 15 amostras de músculos de corvinas da Baía da Ilha Grande (1ª coleta de corvinas).	60
Tabela 20. Concentrações médias (em ng g^{-1} de peso úmido), desvio padrão e faixa dos PCBs em 10 amostras de músculos de corvinas da Baía da Ilha Grande (2ª coleta de corvinas).	62
Tabela 21. Concentrações médias (em ng g^{-1} de peso úmido), desvio padrão e faixa dos PCBs em 10 amostras de fígados de corvinas da Baía da Ilha Grande (2ª coleta de corvinas).	64
Tabela 22. Concentrações médias (em ng g^{-1} de peso úmido), desvio padrão e faixa dos PCBs em 15 amostras de músculos de tainhas da Baía da Ilha Grande.	66
Tabela 23. Concentrações médias (em ng g^{-1} de peso úmido), desvio padrão e faixa dos PCBs em 15 amostras de fígados de tainhas da Baía da Ilha Grande.	68