

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DOS ALIMENTOS**

**RESÍDUOS DE BIFENILOS POLICLORADOS EM
ARROZ E FEIJÃO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO
SUL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Roberta Cocco

Santa Maria, RS, Brasil

2011

RESÍDUOS DE BIFENILOS POLICLORADOS EM ARROZ E FEIJÃO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

Roberta Cocco

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ijoni Hilda Costabeber

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DOS ALIMENTOS**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

**RESÍDUOS DE BIFENILOS POLICLORADOS EM ARROZ E FEIJÃO
DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL**

elaborada por
Roberta Cocco

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Ijoni Hilda Costabeber, Dr^a.
(Presidente/Orientadora)

José Laerte Nörnberg, Dr
UFSM

Paula Rossini Augusti, Dr^a
UNIPAMPA

Santa Maria, 12 de setembro de 2011

*À minha filha.
Aos meus pais.
Pessoas mais importantes da minha vida!!!
Amo muito vocês!!!*

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram, de uma forma ou de outra, para a realização deste trabalho. A todas elas quero expressar meu agradecimento, em especial:

Aos meus pais, Décio e Leci, cujo amor incondicional sempre me deu forças para superar todas as dificuldades. Sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, apoiando e incentivando a estudar. Inúmeras vezes deixaram de realizar seus sonhos para realizar os meus. Tenham certeza que vocês fizeram parte, de uma forma ou de outra, desta obra. Amo muito vocês.

Ao meu marido, Marcio, e à minha filha, Bianca, pelo apoio e incentivo nessa caminhada. Por terem compreendido minhas ausências e os momentos em que não estive presente como esposa e mãe, afinal foram inúmeras noites e finais de semanas em frente ao computador. Amo muito vocês.

Às minhas irmãs, Paula e Mariana, pelo apoio, carinho e amizade, principalmente a Mariana, que sempre esteve disposta a cuidar da Bianca com todo carinho para que eu pudesse concluir este trabalho.

À professora Dr^a Ijoni Hilda Costabeber meu sincero agradecimento pela oportunidade, paciência, dedicação e apoio dispensadas em todas as etapas deste trabalho, com sua orientação rigorosa e sempre presente.

Ao colega de mestrado, Thiago, grande amigo e exemplo de profissional. Pelo auxílio, na análise de todas as amostras e nos intermináveis cálculos. Grande parte deste trabalho se deve à você. Minha eterna gratidão e lembrança.

A querida amiga Susana, pela sabedoria e dedicação a pesquisa. Seus ensinamentos, amizade, boa vontade e sempre disposta a me ajudar, foram imprescindíveis para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

À Vanusa pelo apoio e companherismo, com suas sugestões sempre muito válidas.

Aos (às) bolsistas, estagiários (as), demais do LAPP, Ana Cláudia, Cristiane, Eduardo, especialmente à Juliana, que sempre esteve disposta a me ajudar.

Aos membros da banca Prof^a. Dra. Paula Rossini Augusti, Prof^a Dr^a Ijoni Hilda Costabeber e Prof. Dr. José Laerte Nörnberg pelas excelentes contribuições e comentários na banca examinadora da defesa desta dissertação.

Ao NAPO, por permitir a realização de todas as análises cromatográfica e a extração da gordura em suas instalações laboratoriais.

Ao Programa de Pós-Graduação da UFSM, especialmente ao Departamento de Ciência e Tecnologia dos Alimentos por possibilitar a realização do trabalho.

Aos membros do Colegiado pelo deferimento no pedido de prorrogação da defesa.

A todos os professores do PPGCTA por seus ensinamentos transmitidos.

Aos funcionários do PPGCTA, em especial à secretária Lia Cidade, pela ajuda com toda a documentação necessária. Sempre disposta a ajudar.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos meus familiares e amigos, que não foram citados, mas que de uma forma ou de outra, colaboraram nessa etapa importante da minha vida, e que, não citados aqui, não deixam de merecer meu profundo agradecimento.

Hoje faço um eterno agradecimento,
pois vocês fazem parte da minha história

Obrigado!!!

Agir, eis a inteligência verdadeira.

Serei o que quiser.

Mas tenho que querer o que for.

O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito.

Condições de palácio tem qualquer terra larga,
mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos
Universidade Federal de Santa Maria

RESÍDUOS DE BIFENILOS POLICLORADOS EM ARROZ E FEIJÃO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

AUTOR: ROBERTA COCCO

ORIENTADORA: JONI HILDA COSTABEBER

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 12 de Setembro de 2011.

Bifenilos Policlorados (PCBs) foram produzidos comercialmente entre 1929 e meados de 1980 para propósitos industriais. As mesmas propriedades que despertaram o interesse industrial, tais como: inércia química, alta constante dielétrica, resistência à queima; foram responsáveis pelo espalhamento dos PCBs em todos os compartimentos ambientais, principalmente devido ao descarte inadequado de equipamentos que os continham (eletroeletrônicos), contaminando a água e o solo. São compostos persistentes e não biodegradáveis que se acumulam no meio ambiente influenciando todos os organismos da cadeia alimentar, e conseqüentemente todos os alimentos que fazem parte desta cadeia. A exposição humana aos PCBs é o resultado do amplo consumo de alimentos contaminados, como também pela inalação e absorção dérmica em ambientes de risco, sendo a ingestão através de alimentos contaminados a principal via de exposição. A partir de estudos realizados, constatou-se o seu efeito nocivo aos seres humanos. Os cereais e as leguminosas merecem grande destaque em nossa alimentação, pois além de serem alimentos essenciais e de fácil aquisição, fazem parte da alimentação diária da população em geral. Dentre esses, cita-se o arroz e o feijão. Por esta razão e pela existência de contaminação ambiental por PCBs, torna-se de grande interesse detectar resíduos de bifenilos policlorados nesses alimentos. Diante disso, aliado com a persistência dos PCBs e seus efeitos maléficos aos seres humanos, o objetivo geral do presente trabalho foi identificar e quantificar resíduos de PCBs indicadores em amostras de arroz e feijão obtidas do estado do Rio Grande do Sul, no ano de 2010. Objetivou-se ainda calcular a ingestão diária estimada (IDE) de resíduos de PCBs, a partir da contaminação existente no arroz e feijão, e a determinação do teor de gordura para correlacionar com os níveis de PCBs. A determinação dos resíduos de PCBs foi realizada por cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas (GC-MS), no modo impacto de elétrons, após a extração dos compostos através do método QuEChERS. Nas amostras de arroz, foram encontrados valores médios de 0,05 ng g⁻¹ para o PCB 28, 0,67 ng g⁻¹ para o PCB 52, 0,24 ng g⁻¹ para o PCB 101, 0,27 ng g⁻¹ para o PCB 118, 1,28 ng g⁻¹ para o PCB 138, 1,43 ng g⁻¹ para o PCB 153 e 0,45 ng g⁻¹ para o PCB 180. O PCB 52 foi o mais freqüente, sendo detectado em 72,7% das amostras de arroz, seguido dos PCBs 153 (54,5%), 138 (50,0%), 101 e 180 (13,6%), 118 (9,0%) e 28 (0,0%). Nas amostras de feijão, foram encontrados valores médios de 0,14 ng g⁻¹ para o PCB 52, 1,63 ng g⁻¹ para o PCB 101, 1,33 ng g⁻¹ para o PCB 118, 0,92 ng g⁻¹ para o PCB 138 e 0,05 ng g⁻¹ para os PCBs 28, 153 e 180. O PCB 118 foi o mais freqüente, sendo detectado em 22,2% das amostras de feijão, seguido dos PCBs 138 (11,0%), 52 e 101 (5,5%), e 28, 153 e 180 (0,0%). Observou-se ainda que o arroz apresentou níveis médios de PCBs superiores ao feijão. Quanto a ingestão diária estimada de PCBs, esta foi de 7,82 ng Kg⁻¹ e de 3,14 ng Kg⁻¹ de peso corporal por dia, para o arroz e o feijão, respectivamente. Em relação ao percentual de gordura o arroz apresentou um teor de gordura de 0,32% e o feijão de 1,10%.

No entanto, é de extrema importância estudos desta natureza, pois através desta pesquisa concluiu-se que ainda existem resíduos de PCBs em alimentos do Rio Grande do Sul.

Palavras-chave: bifenilos policlorados; arroz; feijão; QuEChERS; Ingesta Diária Estimada; CG-MS.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program on Food Science and Technology
Federal University of Santa Maria

RESIDUES OF POLYCHLORINATED BIPHENYL IN RICE AND BEANS IN THE STATE OF RIO GRANDE DO SUL

AUTHOR: ROBERTA COCCO

ADVISER: IJONI HILDA COSTABEBER

Place and Date of Defense: Santa Maria, September, 12th, 2011.

Polychlorinated biphenyls (PCBs) were commercially produced between 1929 and the mid 1980s with industrial purposes. The same properties that interested industrially, as chemical inertness, high dielectric constant, resistance to burning; were also responsible for the spreading of the PCBs in all of the environmental compartments, mainly due to the inadequate discard of equipments that contained PCBs (electronics), contaminating the water and the soil. They are persistent and non-biodegradable compounds that get accumulated in the environment, influencing all of the organisms in the food chain, and consequently all the food that is part of this chain. Human exposure to PCBs is the result of the large consumption of contaminated food, and also by inhalation and dermal absorption in hazardous environments, being the ingestion by contaminated food the main route of exposure. From conducted studies, its harmful effects to humans were found. Cereals and legumes deserve special attention in our diet, because, besides being essential food of easy acquisition, they are part of the general population's daily diet. Among these, rice and beans. For this reason, and because of the existence of environmental contamination by PCBs, it becomes of great interest to detect polychlorinated biphenyl residues in these foods. Because of this, combined with the persistence of the PCBs and their maleficent effects to humans, the general aim of this study was to identify and quantify indicator PCB residues in rice and bean samples obtained of the state of Rio Grande do Sul, in the year 2010. It is also intended to calculate the estimated daily ingestion of PCB residues from the contamination existing in rice and beans, and determination of fat content to correlate with levels of PCBs. The determination of the PCB residues was performed by gas chromatograph coupled to mass spectrometry (GC-MS), in the electron impact mode, after the extraction of the compound through the QuEChERS method. In the rice samples, average values of 0,05 ng g⁻¹ for the PCB 28, 0,67 ng g⁻¹ for the PCB 52, 0,24 ng g⁻¹ for the PCB 101, 0,27 ng g⁻¹ for the PCB 118, 1,28 ng g⁻¹ for the PCB 138, 1,43 ng g⁻¹ for the PCB 153 and 0,45 ng g⁻¹ for the PCB 180. The PCB 52 was the most frequent, being found in 72,7% of the rice samples, followed by the PCBs 153 (54,5%), 138 (50,0%), 101 and 180 (13,6%), 118 (9,0%) and 28 (0,0%). In the beans samples, average values of 0,14 ng g⁻¹ were found for the PCB 52, 1,63 ng g⁻¹ for the PCB 101, 1,33 ng g⁻¹ for the PCB 118, 0,92 ng g⁻¹ for the PCB 138 and 0,05 ng g⁻¹ for the PCBs 28, 153 and 180. The PCB 118 was the most frequent, being detected in 22,2% of the beans samples, followed by the PCBs 138 (11,0%), 52 and 101 (5,5%), and 28, 153 and 180 (0,0%). It was also observed that rice presented higher PCB average levels than beans. The estimated daily intake of PCBs, this was 7.82 ng kg⁻¹ and 3.14 ng kg⁻¹ body weight per day, for rice and beans, respectively. In relation to the percentage of fat rice had a fat content of 0.32% and 1.10% for beans. However, it is extremely important studies of this nature, because through this research it was concluded that there are still PCB residues in food of Rio Grande do Sul.

Key words: polychlorinated biphenyls; rice; beans; estimated daily intake; QuEChERS; GC-MS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Bifenilos policlorados	19
FIGURA 2 – Participação percentual dos sistemas de plantio de arroz e produção no Brasil – 2009.....	30
FIGURA 3 – Desenvolvimento da produção de arroz no Brasil de 2000–2001 a 2008–2009.....	31
FIGURA 4 – Participação (%) dos principais estados produtores de arroz (Brasil 2009).....	32
FIGURA 5 – Comparação entre área plantada e produção de arroz no Rio Grande do Sul.....	33
FIGURA 6 – Participação percentual das safras do feijoeiro comum (<i>Phaseolus vulgaris L.</i>) no Brasil – 2009.....	38
FIGURA 7 – Desenvolvimento da cultura do feijoeiro (<i>Phaseolus vulgaris L.</i>) no Brasil, safras 2000 – 2001 a 2008 – 2009.....	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Sistema de identificação dos congêneres de PCBs.....	20
TABELA 2 – Principais produtores de PCBs no mundo, suas marcas e país de origem.....	21
TABELA 3 – Consumo <i>per capita</i> anual de arroz nos estados brasileiros.....	31
TABELA 4 – Composição nutricional do arroz tipo 1, cru.....	34
TABELA 5 – Produção, área, rendimento e consumo mundial – safra 2008 – 2009.....	37
TABELA 6 – Ranking da produção de feijão por estados – safra 2008/09 e 2009/10.....	39
TABELA 7 – Composição nutricional do feijão preto, cru.....	40

Artigo 1

TABELA 1 – Frequência de determinação e concentrações dos congêneres de PCBs (ng/g) em arroz e feijão.....	66
TABELA 2 – Frequência de determinação e concentrações dos congêneres de PCBs (média, desvio-padrão, mediana, mínimo e máximo) em ng/g de arroz (n=22).....	67
TABELA 3 – Frequência de determinação e concentrações dos congêneres de PCBs (média, desvio-padrão, mediana, mínimo e máximo) em ng/g de feijão (n=18).....	68
TABELA 4 – Coeficientes de correlação de Spearman e seu significado entre a porcentagem de gordura e as concentrações dos PCBs 28, 52, 101,118 e 138 nas amostras de feijão (n=18).....	69
TABELA 5 – Coeficientes de correlação de Spearman e seu significado entre a porcentagem de gordura e as concentrações dos PCBs 52, 101, 118, 138, 153 e 180 nas amostras de arroz (n=22).....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Bifenilos Policlorados (PCBs)	19
3.1.1 Definição, classificação e nomenclatura dos bifenilos policlorados.....	19
3.1.2 Histórico dos PCB's.....	20
3.1.3 Características físico-químicas e contaminação ambiental por PCBs.....	22
3.1.4 Metabolismo e toxicidade dos PCBs.....	23
3.1.5 Resíduos de PCBs em alimentos.....	25
3.2 Arroz	28
3.2.1 Histórico.....	28
3.2.2 Produção e consumo mundial de arroz	29
3.2.3 Produção e consumo de arroz no Brasil.....	30
3.2.4 Produção no Rio Grande do Sul.....	32
3.2.5 Importância econômica.....	33
3.2.6 Importância nutricional e composição.....	34
3.3 Feijão	35
3.3.1 Histórico.....	35
3.3.2 Cultivo e produção.....	35
3.3.3 Importância nutricional e composição.....	39
3.3.4 Importância Econômica e Social.....	40
3.4 Resíduos de PCBs em arroz e feijão	41
3.5 Métodos de extração de PCB's em alimentos	42
3.6 Validação de Métodos Analíticos	45
4 RESULTADO/DESENVOLVIMENTO	47
4.1 Manuscrito 1 – Resíduos de Bifenilos Policlorados em arroz e feijão do estado do Rio Grande do Sul, Brasil	48
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1 INTRODUÇÃO

Os bifenilos policlorados (PCBs) são compostos aromáticos halogenados sintetizados pelo homem, não encontrados naturalmente no meio ambiente, podendo influenciar o ecossistema de uma maneira preocupante e permanente. Os PCBs foram descobertos antes da virada do século, sendo reconhecida sua utilização na indústria devido às suas propriedades físicas (WHO/PCBs, 1993).

Os PCBs possuem diversas aplicações industriais, devido as suas propriedades de resistência a altas temperaturas, baixa volatilidade, resistência a oxidação e redução e, também, resistência a ação dos ácidos, álcalis e outros agentes químicos. Tais propriedades proporcionam aos PCBs um alto grau de estabilidade e uma grande importância como contaminantes ambientais (ROBARDS, 1990) e, conseqüentemente de todos os alimentos que fazem parte da cadeia alimentar (COSTABEBER, et al., 2000).

Devido às suas propriedades físicas e químicas, tiveram múltiplas aplicações industriais: fluídos dielétricos em capacitores e transformadores, agentes de transferência de calor, adesivos, plastificantes em tintas, conservantes em pesticidas, revestimentos, óleos e lubrificantes hidráulicos, como componente de tintas, papel carbono, selantes e vedantes (ARNOLD, et al., 2003; PENTEADO & VAZ, 2001) e em materiais para embalagem de alimentos feitos com papel reciclado (OMAYE, 2004). Com essa larga escala de utilização dos PCBs, seus resíduos ficaram no meio ambiente, e por este motivo a sua produção e comercialização foi proibida a partir de 1976 nos EUA, mas apenas em 1981 no Brasil.

No Brasil, há relatos de casos de contaminação por PCBs em São Paulo, no ano de 1987, onde um vazamento de 10.000 L de Ascarel[®] na subestação de Furnas Centrais Elétricas S.A. atingiu o solo e contaminou funcionários (O ESTADO DE SÃO PAULO, 1996a). Neste mesmo Estado, foi detectado um vazamento de 40.000 L de Ascarel[®] na Subestação de Iperó (FOLHA DO PARANÁ, 2001). No Rio de Janeiro, um ato de vandalismo ocasionou o vazamento de 400 L de Ascarel[®] provenientes de dois transformadores, incidente este que provocou a intoxicação de 9 moradores e possivelmente a morte de uma criança (O ESTADO DE SÃO PAULO, 1996b,c). No Rio Grande do Sul, a organização não-governamental internacional *Greenpeace* denunciou a siderúrgica Gerdau, situada na região metropolitana de Porto Alegre, por contaminar o meio ambiente por PCBs (O ESTADO DE SÃO PAULO, 2001).

Fora do Brasil, os PCBs têm sido a causa de muitos acidentes, os quais originam danos toxicológicos em humanos. Um deles ocorreu em 1968, no Japão, onde mais de 1600 pessoas envolveram-se em um grande acidente ambiental, devido ao consumo acidental de óleo de arroz que fora contaminado com PCBs, policlorodibenzofuranos (PCDF) e terfenilas policloradas (PCT) oriundo de um trocador de calor. Este episódio foi conhecido como Yusho38, devido ao nome do óleo de arroz. Outro acidente semelhante aconteceu em Yu-cheng, Taiwan, em 1979, onde ocorreu a contaminação do óleo de arroz com fluídos industriais KC-400 e KC-500. Nesse acidente, o óleo de arroz apresentou uma quantidade de 196 mg/g de resíduos PCBs. A fatalidade resultante da ingestão do óleo de arroz contaminado foi avaliada como a mais importante ocorrência para análise dos malefícios à saúde humana causada por compostos clorados aromáticos, sem a extrapolação de experimentos em animais de laboratório (PENTEADO & VAZ, 2001).

Compartimentos contaminados tais como solos ou sedimentos atuam como reservatório destes compostos, possibilitando a contaminação da biota. Algumas espécies vegetais, embora possuindo baixos valores de biomagnificação e não apresentarem metabolização dos congêneres de PCBs, podem absorve-los, refletindo desta forma, o grau de contaminação do ambiente (CULLEN et al., 1996).

Estima-se que, devido ao grande emprego de PCBs, a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Pode-se estimar que cerca de 40% (300.000 toneladas) entrou para o ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso, principalmente em equipamentos eletro-eletrônicos antigos, com diversas denominações (PENTEADO & VAZ, 2001). Segundo OMAYE (2004), a produção de PCBs nos Estados Unidos foi interrompida em 1977, entretanto, mais de 500.000 toneladas foram produzidas naquele país. Calcula-se que dois terços foram degradados ou destruídos, mas devido a seu alto grau de estabilidade, cerca de 200.000 toneladas de PCBs descartados ainda podem estar presentes no meio ambiente.

A exposição humana aos PCBs é o resultado do amplo consumo de alimentos contaminados, como também pela inalação e absorção dérmica em ambientes de risco. Os PCBs se acumulam nos tecidos gordurosos do homem e dos animais e possuem efeito tóxico em ambos, principalmente no caso de ocorrerem repetidas exposições. A pele e o fígado são os locais de maior ocorrência de patologias, mas o trato gastrointestinal, o sistema imunológico e o sistema nervoso são também afetados (WHO/IPC, 1993).

A mais importante via de exposição humana aos PCBs é a ingestão de alimentos, principalmente de pescados (COSTABEBER & EMANUELLI, 2003b).

Apesar dos estudos realizados, ainda existem muitas incertezas quanto aos efeitos dos PCBs, tanto nos seres humanos quanto em outros seres vivos; impossibilitando uma real análise de seus efeitos nos ecossistemas.

Devido à alta toxicidade, os PCBs foram proibidos pela primeira vez na década de 70, porém a data limite para o seu uso expira apenas em 2025, por isso ainda é possível encontrar altas concentrações destes compostos no meio ambiente, permeando a cadeia trófica dos ecossistemas em que se encontram e conseqüentemente contaminando os seres humanos. Devido a estes fatos, mais estudos e ações mais efetivas devem ser executados, com o intuito de minimizar a contaminação do meio ambiente e diminuir os riscos aos seres vivos.

Os PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180, analisados nas amostras de arroz e feijão, são considerados os “7 indicadores”, por serem os congêneres mais utilizados nas misturas comerciais de PCBs. Estes PCBs foram os responsáveis por mais de 90% da contaminação ambiental existente no mundo (WHO, 1993).

O arroz e o feijão são alimentos básicos, e geralmente fazem parte da dieta diária da maioria dos brasileiros. Por esta razão e pela existência de contaminação ambiental por PCBs, torna-se de grande interesse detectar resíduos de bifenilos policlorados em amostras de arroz e feijão, embora o uso destes compostos tenha sido proibido a mais de quatro décadas; pois como são compostos persistentes, eles ainda permanecem em solos e água, causando a contaminação de alimentos que são destinados para o consumo da população.

O resultado desta pesquisa irá fornecer novos dados científicos para a estimativa dos resíduos de PCBs no arroz e feijão consumidos pela população do Rio Grande do Sul, Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar níveis de PCBs indicadores em amostras de arroz e feijão obtidas do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, no ano de 2010.

2.2 Objetivos Específicos

- Validar técnicas de extração e análise de PCBs por QuEChERS em amostras de arroz e feijão, utilizando cromatografia a gás acoplada de espectrometria de massas, no modo impacto de elétrons;
- Identificar e quantificar resíduos de PCBs em amostras de arroz e de feijão obtidas do estado do Rio Grande do Sul;
- Calcular a ingesta diária estimada (IDE) de resíduos de PCBs, a partir da contaminação existente no arroz e feijão.
- Determinar o teor de gordura e correlacionar os valores encontrados, com os dados das contaminações no arroz e no feijão, respectivamente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bifenilos Policlorados

3.1.1 Definição, classificação e nomenclatura dos bifenilos policlorados

Bifenilo policlorado (PCB) é o nome genérico dado à classe de compostos organoclorados resultantes da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador (PENTEADO & VAZ, 2001). São caracterizados por dois anéis de benzeno unidos por uma ligação de carbono-carbono, com 1 a 10 átomos de cloro substituindo os átomos de hidrogênio, nas posições 2-6 e 2'-6' dos anéis aromáticos. A sua fórmula geral é $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, onde $1 \leq n \leq 10$ e sua massa molecular varia entre 188 e 494 g mol^{-1} (WHO, 2003; PENTEADO & VAZ, 2001; SILVA, 2007).

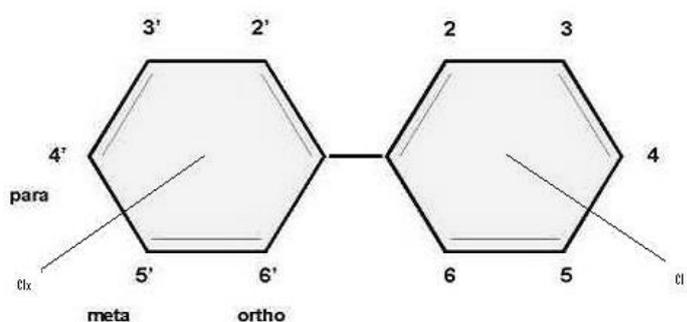


Figura 1 – Bifenilos policlorados, $x, y \leq 5$. Fonte: ARNOLD et al. (2003).

Conforme pode ser observado na figura 1, as moléculas dos PCB's podem apresentar diversas substituições possíveis no que concerne à quantidade de átomos de cloro. Estas substituições variam de 1 a 10 átomos podendo ser obtidos até 209 estruturas diferentes denominadas congêneres (PENTEADO & VAZ, 2001). Atualmente, 130 congêneres têm sido identificados em produtos comerciais (WHO, 1993; ARNOLD et al., 2003), porém a maioria das misturas comerciais contém de 50 a 90 diferentes congêneres (ARNOLD et al., 2003).

A nomenclatura utilizada para os PCBs segue as regras propostas pela União Internacional para Química Pura e Aplicada (*International Union for Pure and Applied*

Chemistry – IUPAC) (SILVA, 2007). A regra da IUPAC considera a posição relativa dos átomos de cloro na estrutura bifenil, sendo a posição 1 reservada para a ligação entre os anéis. A partir desta, no anel da esquerda, as posições são numeradas em ordem crescente no sentido anti-horário; no anel da direita, as posições são numeradas da mesma forma mas em sentido horário, adicionando-se um índice para diferenciar do outro anel (PENTEADO & VAZ, 2001; PEREIRA, 2004). Entretanto, devido a dificuldade de classificação destes compostos através do método proposto pela IUPAC; em 1980, Ballschmiter & Zell propuseram uma nova sistemática, que é utilizada hoje, onde os congêneres são numerados de 1 a 209 (SILVA, 2007). Na Tabela 1 apresentam-se alguns exemplos para esta nomenclatura usual.

Tabela 1 – Sistema de identificação dos congêneres de PCBs

Nº Cloros	Usual	IUPAC
3	PCB 28	2,4,4' – triclorobifenil
4	PCB 77	3,3',4,4' – tetraclorobifenil
5	PCB 28	3,3',4,4',5 – pentaclorobifenil
7	PCB 126	2,2', 3,4,4',5,5' – heptaclorobifenil
10	PCB 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' – decaclorobifenil

Fonte: PENTEADO & VAZ (2001).

3.1.2 Histórico dos PCB's

Os PCBs foram sintetizados pela primeira vez antes da virada do século XX, por volta de 1881, por Schmidt e Schulz, mas só em 1929 começaram a ser produzidos em escala industrial (TANABE, 1988).

A primeira empresa a sintetizar os PCBs foi a Anniston Ordnance Companie, que em 1915 passou a chamar-se Swann Chemical Company. Em 1933, dos 24 trabalhadores desta planta, 23 tiveram cloro-acne na face, perda de energia, perda do apetite sexual e libido e problemas de pele. Estes sintomas são conhecidos como clássicos da exposição a PCBs. Em 1935 a Swann Chemical Company foi vendida para a Monsanto Industrial Chemical Company, a qual licenciou outras empresas a produzirem os PCBs (MONTAGUE, 2004), conforme mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Principais produtores de PCBs no mundo, suas marcas e país de origem.

Marca	Fabricante	País de Origem
Aroclor	Monsanto / Inglaterra	EUA
Piranol	General Electric	EUA
Chlofen	Bayer	Alemanha / Rússia
Aceclor	ACEC	Bélgica
Piroclor	Monsanto	Reino Unido
Kanechlor	Kanegafuchi chemical Co. / Mitsubishi	Japão
Piralene e Phenoclor	Prodelec	França

Fonte: (AMBICARE, 2005)

Os maiores consumidores destes PCBs foram a GE (*General Electric Company*) e a WH (*Westinghouse*) dos Estados Unidos que os utilizavam em seus equipamentos elétricos (MONTAGUE, 2004).

Cada formulação do produto comercial é uma mistura complexa, diferindo do número de átomos de cloro (1 – 10) e das posições relativas da estrutura molecular, podendo conter impurezas muitas vezes mais tóxicas, como as dibenzofuranas cloradas, naftalenos clorados e dibenzo-p-dioxinas cloradas (DEL GRANDE & REZENDE, 2003).

O produto comercial de PCBs tem o nome conforme seu fabricante como, por exemplo: Aroclors, Kanechlors ou Chlorophens, onde contêm de 60 – 90 congêneres (SIERRA, et al., 2003). Aroclors eram sintetizados em processo por batelada. O bifenil era aquecido e se adicionava cloro em meio anidro, na presença do cloreto férrico. A média de cloração do lote era controlada pelo tempo da reação. A percentagem total de cloro era indicado nos dois últimos dígitos do nome do Aroclor, por exemplo: o Aroclor 1242 tem 42% em peso de cloro, a única exceção é o Aroclor 1016 que tem 41% de cloro em peso (KARCHER, et al., 2004).

No Brasil as misturas de PCBs foram comercializadas com o nome de Ascarel[®], que eram importadas principalmente dos Estados Unidos e da Alemanha. Não se tem registros de produção brasileira de PCBs (PENTEADO & VAZ, 2001). A sua propriedade dielétrica e elevada estabilidade química e térmica permitiu que os PCBs tivessem diversas aplicações comerciais, sendo utilizados em sistemas de transferência de calor, conservantes de pesticidas, fluido dielétrico, transformadores, capacitores, fluidos hidráulicos, lubrificantes, plastificantes para tinta, adesivos, papel carbono, selantes e vedantes (ARNOLD et al., 2003).

Devido às implicações à saúde e impacto ao ambiente, o uso e produção de PCBs foram severamente restritos ou banidos em muitos países a partir da década de 70 (SILVA, 2007).

No Japão, a sua produção e uso foram banidos em 1972. No mesmo ano a Suécia restringiu a sua utilização e produção, já os Estados Unidos o fizeram em 1977, a Noruega em 1980, a Finlândia em 1985 e a Dinamarca em 1986 (WHO, 2003)

O Brasil proibiu a fabricação, a comercialização e o uso de PCBs, através da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981. Entretanto, permite o funcionamento de equipamentos já instalados, até sua substituição integral ou troca do fluído dielétrico por produto isento de PCBs. Tal substituição tem como período limite o ano de 2025 (BRASIL, 1981).

3.1.3 Características físico-químicas e contaminação ambiental por PCBs

Os PCBs são compostos pouco solúveis em água, sendo que sua solubilidade decresce com o aumento do número de átomos de cloro na molécula, assim como seu ponto de fusão e ebulição. São facilmente solúveis em carboidratos, gorduras e outros compostos orgânicos, sendo rapidamente absorvidos por tecidos gordurosos (WHO, 1993; DEL GRANDE & REZENDE, 2003).

Os PCBs foram inicialmente detectados no meio ambiente no final dos anos 60. Logo após, foram identificados como contaminantes em quase todos os componentes do ecossistema global, incluindo o ar, água, solo, animais, plantas, sangue humano, tecido adiposo e leite (WHO, 1993).

A contaminação ambiental por PCBs ocorre principalmente a partir do descarte de equipamentos elétricos antigos em locais não apropriados para este fim, contaminando o solo e as águas. Também ocorre durante a incineração do lixo industrial e municipal, pois os incineradores não são efetivos em sua destruição. Os PCBs são inflamáveis a altas temperaturas, e os produtos de sua combustão, os furanos (PCDFs), podem ser muito mais perigosos do que o produto original. A combustão dos produtos de grau técnico contendo PCBs e benzenos clorados, como os fluídos dielétricos, pode também produzir as dioxinas (PCDDs) (WHO, 1993; WHO, 2003; PEREIRA, 2004). Segundo a legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2002), todo sistema de tratamento térmico para

resíduos industriais deverá atingir a taxa de eficiência de destruição e remoção (EDR) superior ou igual a 99,99% para os PCBs, com as câmaras operando a uma temperatura mínima de 800°C. O limite máximo de emissão de gases poluentes provenientes dos PCBs é de 0,50 ng/Nm³, expresso em TEQ (total de toxicidade equivalente) para as dioxinas e furanos.

A utilização dos PCBs em diversos processos industriais origina uma ampla contaminação do meio ambiente, e, conseqüentemente, de todos os alimentos que fazem parte da cadeia alimentar. (COSTABEBER & EMANUELLI, 2003b). As proporções da dispersão e da transferência destes compostos para os animais, vegetais e seres humanos são difíceis de serem estimadas (WHO, 1993).

O homem pode contaminar-se com os PCBs de várias formas: a partir do meio ambiente, pela ingestão de água e alimentos contaminados, por fenômenos de contaminação acidental dos alimentos, por inalação, por absorção dérmica a partir de um ambiente contaminado, por processos de combustão inadequados de resíduos industriais e urbanos e por acidentes com transformadores elétricos que contaminam a água e o solo. Todas estas exposições podem ocasionar intoxicações crônicas (COSTABEBER, 1999). As vias de entrada dos PCBs no organismo humano são através do trato gastrointestinal, dos pulmões ou da epiderme (WHO, 1993). A mais importante via de exposição humana aos PCBs é a ingestão de alimentos, principalmente por pescados (COSTABEBER & EMANUELLI, 2003b). Segundo Ross (2004), a exposição humana aos PCBs ocorre principalmente pela ingestão acidental de alimentos com baixos níveis de contaminação.

3.1.4 Metabolismo e toxicidade dos PCBs

Após a entrada no organismo, o mecanismo e a cinética da biotransformação dos PCBs dependem de inúmeros fatores, incluindo a capacidade metabólica do organismo e a estrutura do congênere de PCB (MAERVOET et al., 2004). A biotransformação e o grau de persistência dependem do número de átomos de cloro presentes na molécula, assim como da posição dos mesmos. A presença de dois carbonos adjacentes não halogenados facilita o metabolismo, pois os PCBs mais clorados possuem menos sítios disponíveis para o ataque metabólico. Os compostos mais clorados são mais persistentes e se acumulam nos tecidos

gordurosos, enquanto que as formas menos cloradas podem ser metabolizadas e excretadas (WHO, 1993; COSTABEBER & EMANUELLI, 2003a).

Os mecanismos biológicos excretadores são dependentes da metabolização dos PCBs com formação de compostos mais polares (WHO, 1993). Por isso, os PCBs necessitam, para sua eliminação, sistemas metabólicos que os transformem em moléculas hidrossolúveis (COSTABEBER & EMANUELLI, 2003a). Além disso, os PCBs podem ser facilmente transformados em metabólitos mais polares, com a adição de grupos hidroxil e metilsulfona, os quais não são prontamente excretados, acumulando-se em tecidos e fluídos biológicos específicos. Estes metabólitos persistentes têm sido identificados em humanos e em espécies animais selvagens. Uma quantidade de enzimas P450, especialmente as da família CYP2B, são reconhecidas por estarem envolvidas com a formação destes metabólitos (WHO, 2003).

Os compostos mais lipofílicos, como são a maioria dos PCBs de maior grau de cloração, são absorvidos principalmente no sistema intestinal. Os congêneres menos clorados entram na circulação hepática portal e são submetidos à um metabolismo primário em grandes quantidades e excretados (COSTABEBER, 1999). As principais rotas de eliminação dos PCBs são as fezes, urina e o leite materno (WHO, 2003).

Os PCBs provocam uma ampla variação de efeitos tóxicos, sendo que as respostas tóxicas são dependentes da via e duração de exposição da mistura de PCBs; da espécie, 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 (HOIVIK & SAFE, 1998). Sendo assim, o grau de cloração dos PCBs não altera somente suas propriedades químicas, mas também as biológicas e toxicológicas (MARTINEZ MAGAÑA, 1994). De uma forma resumida pode-se dizer que os efeitos tóxicos dos PCBs dependem do número e da posição dos átomos de cloro na molécula, além da sensibilidade de cada indivíduo. Os congêneres coplanares, chamados também de PCBs semelhantes às dioxinas, são os mais tóxicos (WHO, 1993; WHO, 2003; PEREIRA, 2004). Segundo Bures et al. (2008), as diferentes configurações químicas dos PCBs com menores e maiores clorações, especialmente pelas estruturas dos bifenilos com isômeros tri-orto e tetra-orto, podem ser uma séria razão para os diferentes efeitos à saúde humana.

Em uma revisão sobre a toxicidade dos PCBs, Safe (1984) listou os seguintes sintomas: indução de enzimas; níveis de vitamina A diminuídos; diminuição dos elementos linfóides do sangue; atrofia do timo e do baço; imunossupressão; cloracne; alopecia (perda de cabelos em áreas do couro cabeludo); edema; hiperqueratose (engrossamento da pele); blefarite (inflamações das pálpebras); hiperplasia do revestimento epitelial dos ductos biliares extra-

hepáticos, da vesícula biliar e do trato urinário; hepatomegalia; danos ao rim, incluindo necrose; hemorragia; hepatotoxicidade (alteração do metabolismo das porfirinas interferindo na formação das hemáceas); promoção de tumores; alteração dos níveis de esteróides e hormônios tireoidianos; alterações do sistema reprodutivo feminino e masculino, incluindo irregularidades menstruais, concepção reduzida (dificuldade em engravidar), indução de aborto em fases iniciais da gravidez, sangramentos menstrual e puerperal excessivos, anovulação, atrofia testicular, espermatogênese diminuída, teratogênese e alterações do desenvolvimento embrionário. Outros autores sugerem que a exposição humana aos PCBs está associada com a ocorrência de câncer de mama (COSTABEBER et al., 2000; LUCENA et al., 2001; COSTABEBER, 2001) e o desenvolvimento de malformações congênitas em recém-nascidos (MOHR et al., 2011).

3.1.5 Resíduos de PCBs em alimentos

De acordo com a norma NBR ISSO 22000 o termo “segurança alimentar” descreve aspectos relacionados à inocuidade, ou seja, os alimentos não devem constituir vias de exposição a perigos que possam causar danos à saúde, sejam eles agentes biológicos, físicos ou químicos. Entre os perigos químicos existentes, destacam-se os resíduos e contaminantes (SPISSO et al., 2009).

O termo “contaminante” é definido como qualquer substância que não seja intencionalmente adicionada aos alimentos. Os contaminantes podem estar presentes nos alimentos como resultado das etapas de produção, transformação, acondicionamento, embalagem, transporte e armazenagem do alimento (CODEX ALIMENTARIUS, 2001).

Já o termo “resíduo” é definido pela FAO como a fração de uma substância, seus metabólitos, produtos de conversão ou reação e impurezas que permanecem no alimento proveniente de produtos industriais, produtos agrícolas e/ou animais tratados com estas substâncias (CODEX ALIMENTARIUS, 2001).

Estudos dos resíduos de PCBs em alimentos são de grande importância, pois a utilização dos PCBs nos diversos processos industriais originou uma ampla contaminação do meio ambiente, e, conseqüentemente, de todos os alimentos que fazem parte da cadeia alimentar. O efeito da exposição cumulativa ao longo da vida e fatores como eficiência de absorção, biotransformação potencial no trato gastrointestinal e taxas de metabolismo e

depuração são importantes na determinação dos níveis endógenos de PCBs (ALCOCK et al., 2000). Fato preocupante para exposição humana, já que este está no topo da cadeia alimentar, além de estar comprovado em pesquisas científicas a presença destes contaminantes em seus tecidos. Sendo a alimentação a principal fonte de contaminação humana de PCBs, a mesma representa mais de 90% da carga corporal do indivíduo, se comparada a outras vias como a inalação e contato com a pele (BORDAJANDI et al., 2006). Diversos estudos científicos têm sido feitos para detectar e quantificar os níveis de contaminação de alimentos pelos PCBs. Estes compostos químicos são freqüentemente detectados em diversos alimentos de origem animal e vegetal. Alguns autores relatam que o consumo de peixes é a principal fonte de exposição humana a contaminantes ambientais como os PCBs (ALCOCK et al., 1998, SMITH & GANDOLLI, 2002, SIDHU, 2003, STORELLI et al., 2003). Além deste alimento, destacam-se a carne, os ovos, o leite (PAUMGARTTEN et al., 2000) e os vegetais, sendo o último alimento o de menor concentração destes compostos.

Diversos trabalhos, em diferentes países, têm demonstrado a contaminação dos alimentos. Zucatto et al. (2008) compararam amostras de diferentes países, demonstrando que alimentos provenientes da Itália possuem maior contaminação por PCBs quando comparados aos provenientes da Bélgica, Espanha e Portugal, com concentrações totais de PCBs de 40,4 ng g⁻¹ no salmão, de 11,48 ng g⁻¹ na manteiga e de 0,41 ng g⁻¹ no repolho. No Canadá, Mes et al. (1991) analisaram amostras de carne, encontrando concentrações variadas de PCBs em carne bovina, suína e de cordeiros. Voorspoels et al. (2008) investigaram diversos alimentos a fim de determinar os níveis de ingestão de PCBs na dieta da população Belga, sendo que os peixes analisados continham a maior quantidade de PCBs, porém com uma alta variação entre as espécies investigadas. Nesta mesma pesquisa, o peixe contribuiu com 50%, produtos cárneos com 20% e produtos lácteos e ovos com menos de 20% do total da ingestão diária de PCBs. Erdogrul (2007) analisou amostras de mel provenientes de Kahramanmaras, Turquia, encontrando o PCB 28 em todas as amostras analisadas.

Na Itália, Grassi et al. (2010) analisaram frutas e vegetais provenientes de áreas industriais do norte da Itália, encontrou maiores contaminações em amostras de alecrim, cerca de 10-100 vezes maiores que outros vegetais, como verduras, legumes e frutas, sugerindo que estas plantas sejam “sentinelas” da contaminação ambiental por PCBs. Na Inglaterra, cenouras e batatas orgânicas analisadas apresentaram contaminações que variaram de 0,83 a 2,68 µg Kg⁻¹, sendo o congêner 138 o mais abundante (ZOHAIR et al., 2006). Em um estudo recente, Qin et al. (2011) analisaram amostras de supermercados de Hong Kong. As maiores contaminações de PCBs em produtos cárneos foram: fígado de ganso (4,17 ng g⁻¹); pele de

frango (3,01 ng g⁻¹) e peito de frango (3,06 ng g⁻¹). Na mesma pesquisa, dentre os óleos comestíveis, os óleos de peixe tiveram maior concentração destes compostos quando comparados com óleos vegetais. Em uma avaliação na população de Shenzhen na China, Zhang et al. (2008) constataram que os vegetais e os cereais são responsáveis por 12% da ingestão diária de dioxinas e bifenilos policlorados, enquanto o maior responsável, contribuindo com 44%, foi o peixe. No mesmo sentido Bakker et al. (2008), relataram que os grãos e vegetais foram responsáveis por 9% da ingestão de dioxinas e PCBs no ano de 2004 na Holanda. Neste estudo, foi observado que, novamente, os peixes se mostraram os grandes vilões, contribuindo com 38% da ingestão diária. Em estimativa na população sueca, Törnkvist et al. (2011) confirmaram o peixe como o grande responsável pela ingestão diária com 64%, enquanto a carne, os produtos lácteos e ovos contribuíram com 17%, 14%, 1% e 4%, respectivamente. Porém neste estudo, não foram encontradas amostras positivas para produtos a base de cereais, frutas e legumes.

No Brasil, há poucos estudos relacionados à presença de PCBs em alimentos. Dentre a bibliografia brasileira consultada nenhum estudo que envolvesse as matrizes alvos deste estudo (arroz e feijão) foi encontrado. Entretanto, trabalhos envolvendo outros alimentos provenientes do Rio Grande do Sul foram realizados anteriormente. Amostras de leite provenientes do mesmo estado apresentaram uma concentração total média de PCBs de 3,5 ng g⁻¹ de gordura para leite cru, 15,5 ng g⁻¹ de gordura para leite pasteurizado e 2,4 ng g⁻¹ de gordura para leite UHT (HECK et al., 2007), enquanto que amostras de queijo apresentaram valores totais de PCBs entre 30,84 e 33,82 ng g⁻¹ de gordura (SANTOS et al., 2006). Já para carne e produtos cárneos, também provenientes do Rio Grande do Sul, apresentaram uma concentração total média de PCBs de 2,8 ng g⁻¹ de gordura para carne bovina, 31,1 ng g⁻¹ de gordura para salsicha e 3,2 ng g⁻¹ de gordura para salame (COSTABEBER et al., 2006). Outros estudos recentes foram realizados. Amostras de soro de cordão umbilical de bebês nascidos no mesmo estado foram analisadas, e foi detectado uma elevada contaminação (MOHR et al., 2011), atribuída a ingestão de alimentos contaminados. Shwanz et al. (2011) analisaram amostras de milho em grão e de farinha de milho e detectou uma elevada contaminação por PCBs, com uma maior frequência e maiores médias para os mais clorados (PCBs 138, 180 e 153), confirmando que ainda existem fontes importantes de contaminação nas regiões estudadas.

3.2 Arroz

3.2.1 Histórico

As mais antigas referências ao arroz são encontradas na literatura chinesa, há cerca de 5.000 anos. O uso do arroz é muito antigo na Índia, sendo citado em todas as escrituras hindus. Variedades especiais usadas como oferendas em cerimônias religiosas, já eram conhecidas em épocas remotas. Da Índia, essa cultura provavelmente estendeu-se à China e à Pérsia, difundindo-se, mais tarde, para o sul e o leste, passando pelo Arquipélago Malaio, e alcançando a Indonésia, em torno de 1500 a.C. A cultura é muito antiga nas Filipinas e, no Japão, foi introduzida pelos chineses cerca de 100 anos a.C. Até sua introdução pelos árabes no Delta do Nilo, o arroz não era conhecido nos países Mediterrâneos. Os sarracenos levaram-no à Espanha e os espanhóis, por sua vez, à Itália. Os turcos introduziram o arroz no sudeste da Europa, onde alcançou os Balcãs. Na Europa, o arroz começou a ser cultivado nos séculos VII e VIII, com a entrada dos árabes na Península Ibérica. Foram, provavelmente, os portugueses que introduziram esse cereal na África Ocidental, e os espanhóis, os responsáveis pela sua disseminação nas Américas (EMBRAPA, 2005).

O arroz hoje cultivado pertence à espécie *Oryza sativa*, diferenciando-se em duas subespécies principais, *Indica* e *Japônica* (FERREIRA, et al., 2005; PEREIRA, 2002).

Antes de qualquer evidência histórica, o arroz foi, provavelmente, o principal alimento e a primeira planta cultivada na Ásia. Duas formas silvestres são apontadas como precursoras do arroz que é hoje consumido: as espécies *Oriza rufipogon* e *Oryza breviligulata* (FERREIRA, et al., 2005; PEREIRA, 2002).

Segundo alguns historiadores, o Brasil foi o primeiro país a cultivar arroz no continente americano. O arroz era o "milho d'água" (abati-uapé) que os tupis, muito antes de conhecerem os portugueses, já colhiam nos alagados próximos ao litoral. Consta que integrantes da expedição de Pedro Álvares Cabral, após uma peregrinação por cerca de 5 km em solo brasileiro, traziam consigo amostras de arroz, confirmando registros de Américo Vespúcio que trazem referência a esse cereal em grandes áreas alagadas do Amazonas. Em 1587, lavouras de arroz já ocupavam terras na Bahia e em 1745 no Maranhão. Em 1766, a Coroa Portuguesa autorizou a instalação da primeira descascadora de arroz no Brasil, na

cidade do Rio de Janeiro. A prática da orizicultura no Brasil, de forma organizada e racional, era notada acentuadamente em meados do século XVIII (EMBRAPA, 2005).

A partir da primeira metade do século XIX iniciou o cultivo do arroz de sequeiro nas colônias sul riograndense. A lavoura de arroz irrigado no Rio Grande do Sul surgiu no ano de 1903 no município de Pelotas, a partir do cultivo com irrigação mecânica (EMBRAPA, 2005).

3.2.2 Produção e consumo mundial de arroz

Segundo os dados da FAO (2004 b) (do inglês, *Food and Agriculture Organization*), os dez maiores produtores mundiais de arroz são: China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Tailândia, Myanmar, Filipinas, Brasil e Japão. Estes países respondem com mais de 86,2% da produção mundial deste cereal (WANDER, 2006).

A produção mundial de arroz é de 625 milhões de toneladas (base casca) para um consumo de 623,7 milhões de toneladas. Aproximadamente 90% de todo o arroz produzido no mundo é proveniente da Ásia. A China é o principal produtor mundial de arroz, com 186,7 milhões de toneladas, ou seja, 30% do total produzido, seguida pela Índia com 20,4% (IRGA, 2008)

A América Latina ocupa o segundo lugar em produção e o terceiro em consumo. O arroz é um produto importante na economia de países latino americanos pelo fato de ser item básico na dieta da população, como é o caso do Brasil, Colômbia e Peru, ou por ser um produto importante no comércio internacional, como no caso do Uruguai e Argentina, como exportadores, e do Brasil, México e Cuba, entre outros, como importadores (WANDER, 2006).

Entre as safras de 2006 e 2015 a produção mundial de arroz deverá crescer a uma taxa anual de 1,19%, pouco superior ao consumo, cuja taxa estimada é de 1% ao ano. As exportações totalizarão um total de 32,9 milhões de toneladas em 2015, sendo que mais de 30% deste total deverá ser suprido pela Tailândia, e outros 30% deverão ser fornecidos por Vietnã e Índia (WANDER, 2006).

3.2.3 Produção e consumo de arroz no Brasil

O Brasil destaca-se como o maior produtor de arroz fora do continente Asiático.

Comparado com as demais culturas, o arroz se destaca em segundo lugar em extensão de área cultivada e é superado apenas pelo trigo. O cultivo deste cereal é realizado basicamente em dois tipos de sistemas produtivos, o irrigado e o de terras altas (sequeiro), englobando todos os sistemas de cultivo de arroz no país, sendo os principais o irrigado por inundação e o de sequeiro (EMBRAPA, 2005). A figura 2 exemplifica a área colhida e a produção de arroz nos diferentes sistemas de cultura no Brasil, no ano de 2009.

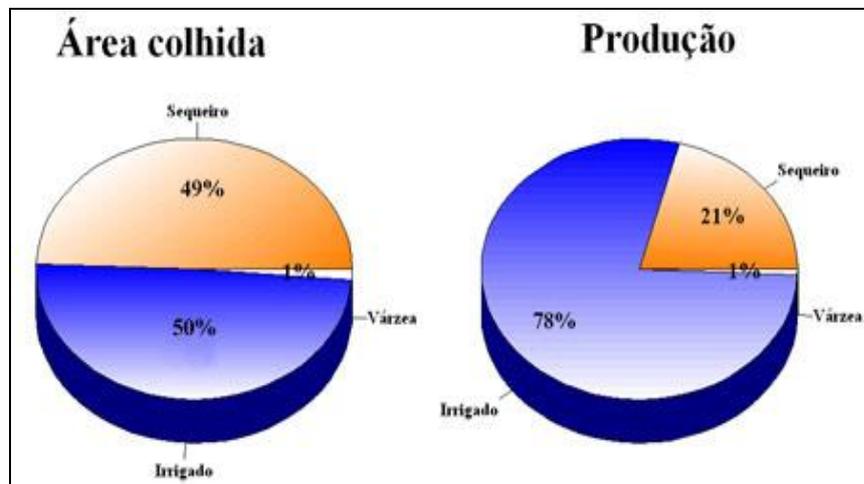


Figura 2 - Participação percentual dos sistemas de plantio de arroz e produção no Brasil – 2009. Fonte: IBGE (2011).

A produção brasileira corresponde a 2,2% da produção mundial e tem se mantida próxima a 10 milhões de toneladas. Na safra de 2010, foi plantado uma área de 2.766,761 ha com uma produção de 11.308,874 ton.

A produção brasileira de arroz vem apresentando uma tendência de crescimento (figura 3).

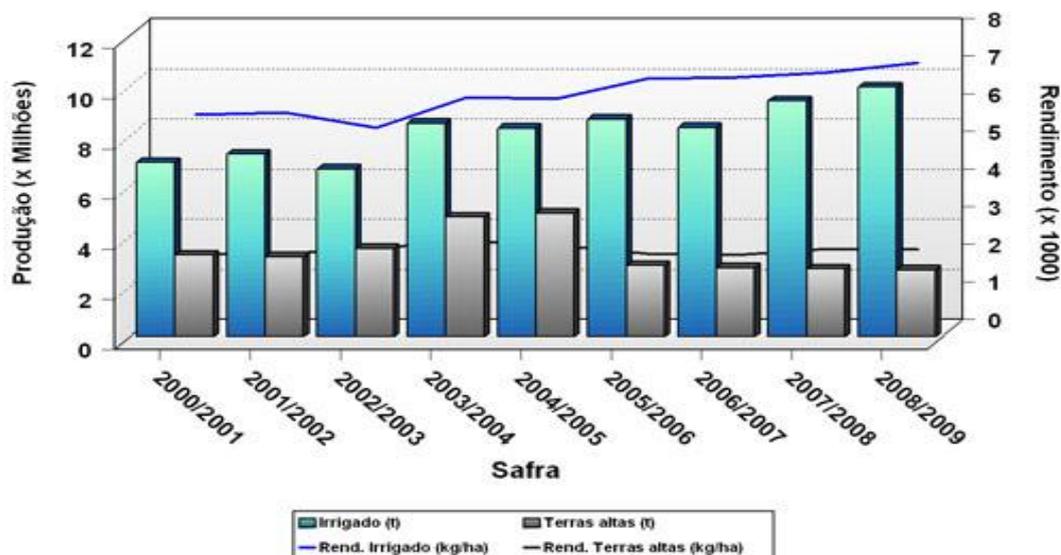


Figura 3 - Desenvolvimento da produção de arroz no Brasil de 2000-2001 a 2008-2009.
Fonte: (IBGE, 2011).

Por outro lado, o consumo brasileiro de arroz vem aumentando num ritmo inferior ao do crescimento da produção (EMBRAPA, 2005).

O consumo de arroz pela população brasileira hoje é de 39 kg/habitante/ano e o estado com maior consumo por habitante é Tocantins seguido de Goiás, e o de menor consumo, Amapá (Tabela, 3) (FERREIRA & WANDER, 2005; WANDER, 2006). O aumento da população brasileira vem sendo compensado por uma redução no consumo *per capita* do cereal, consequência de uma série de modificações nos padrões e hábitos de consumo que vem sendo observados na população (EMBRAPA, 2005)

Tabela 3 – Consumo *per capita* anual de arroz nos estados brasileiros.

> 40	Tocantins, Goiás.
27 a 39	Minas Gerais, Mato Grosso, Maranhão, Mato Grosso do Sul, Ceará, Piauí, Pará, Rondônia, São Paulo.
23 a 27	Espírito Santo, Paraná, Acre, Roraima.
15 a 22	Distrito Federal, Paraíba, Rio de Janeiro, Bahia, Rio Grande do Sul, Santa Catarina.
11 a 14	Amazonas, Pernambuco, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe.
< 10	Amapá.

Fonte: CONAB (2010)

Entretanto, apesar do consumo de arroz no Brasil ser inferior ao consumo mundial médio por habitante (84,8 kg/habitante/ano), o consumo brasileiro é considerado alto se comparado com o consumo *per capita* dos países desenvolvidos (16,7 kg/hab/ano). Pois assim, como a produção, o consumo de arroz no mundo concentra-se nos países do sudeste asiático (BARATA, 2007).

Conforme mostra a figura 4, a maior região produtora de arroz do Brasil é a Região Sul (Santa Catarina e Rio Grande do Sul), que respondem por 70,9% da produção nacional, sendo o Rio Grande do Sul, o maior produtor nacional, participando com 62,7% da produção total do Brasil na safra de 2009 (IBGE, 2011).

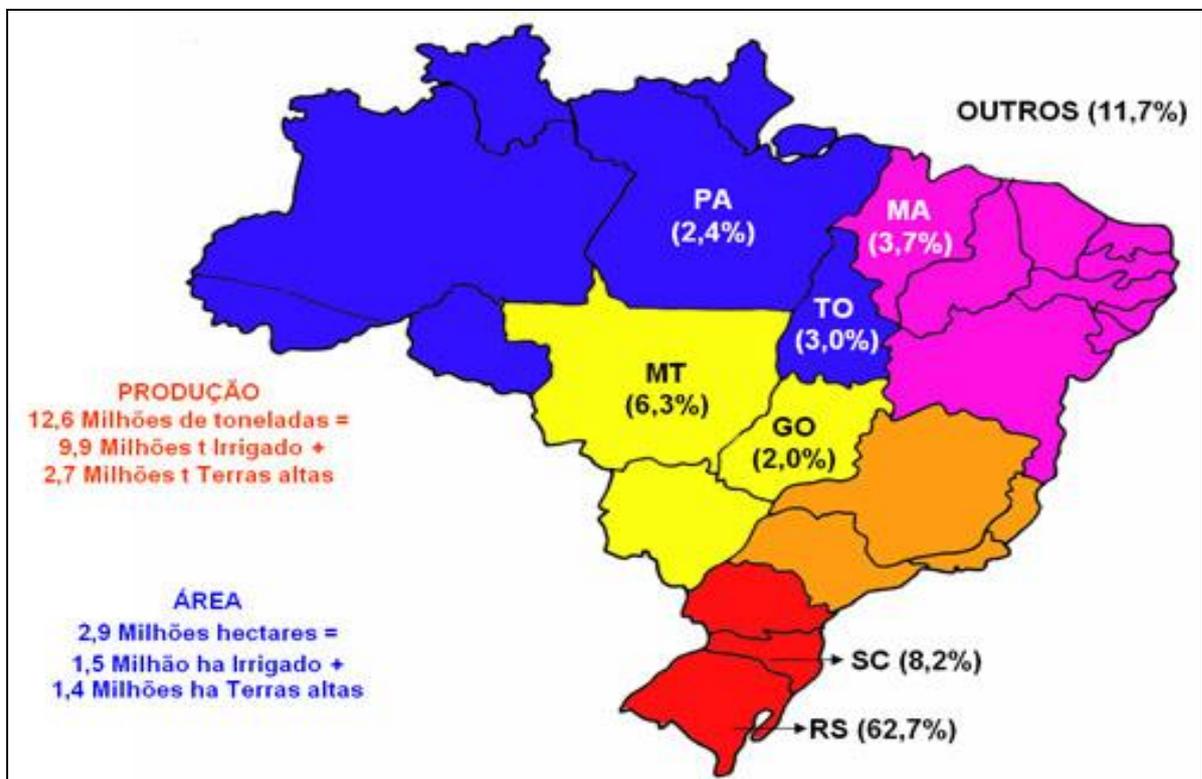


Figura 4 - Participação (%) dos principais estados produtores de arroz (Brasil – 2009). Fonte: IBGE (2011)

3.2.4 Produção no Rio Grande do Sul

O Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional e sua participação na produção nacional vem aumentando, chegando a 62% (6 920 200 milhões de ton) do total da produção nacional em 2010. A figura 5 demonstra a série histórica da comparação da área plantada com a produção no Rio Grande do Sul das safras 1976/77 à 2010/11 (CONAB, 2010).

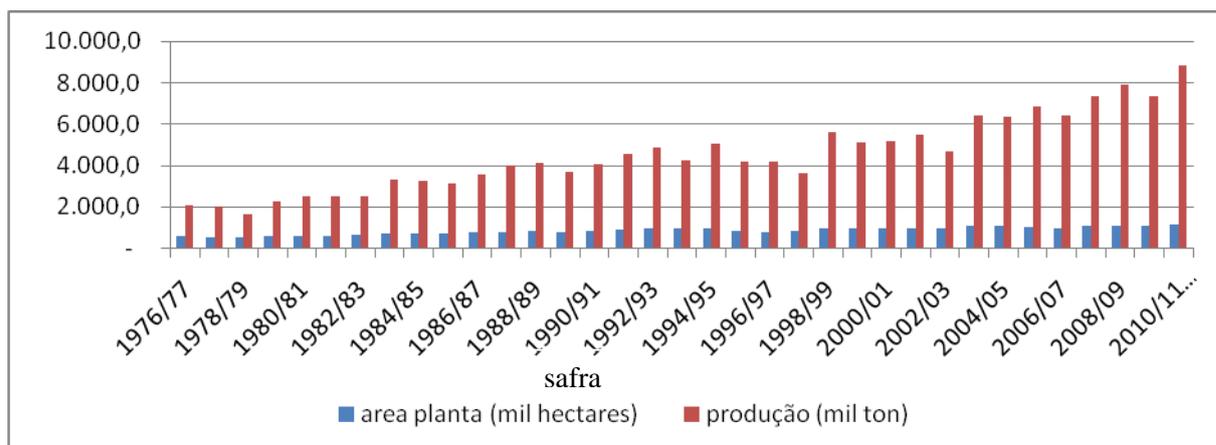


Figura 5 – Comparação entre área plantada e produção de arroz no Rio Grande do Sul. Fonte: CONAB (2010).

A partir dos dados da figura 5 pode-se concluir que a área plantada no Rio Grande do Sul não vem sofrendo grandes variações, porém a produção vem aumentando no decorrer dos últimos anos, atingindo mais da metade da produção nacional. Isso deve-se principalmente à modernização que passou a lavoura de arroz nos últimos tempos em aspectos como a introdução de novas variedades com maior potencial produtivo, manejo, sistemas produtivos e gerenciamento, que acrescentam rentabilidade a esta lavoura (EMBRAPA, 2005).

O uso de técnicas modernas, as condições climáticas favoráveis, o emprego da técnica de irrigação por inundação contínua com lâmina d'água, resultaram numa produtividade média hoje de 6.626 kg/ha (EMBRAPA, 2005). O conhecimento e o espírito empreendedor do orizicultor na utilização de tecnologias mais apuradas de cultivo e a disponibilidade, por parte da pesquisa no RS, de cultivares de alto potencial produtivo, com características que atendem as exigências de cadeia agroindustrial deste cereal, têm contribuído significativamente para o aumento da produtividade média e, logicamente, para a produção brasileira de arroz (IBGE, 2011).

3.2.5 Importância econômica

O arroz é considerado o produto de maior importância econômica em muitos países em desenvolvimento, constituindo-se alimento básico para cerca de 2,4 bilhões de pessoas. É uma cultura que apresenta grande capacidade de adaptação a diferentes condições de solo e clima. Cultivado e consumido em todos os continentes, o arroz se destaca pela produção e

área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto em nível econômico quanto social para os povos das nações mais populosas da África, América Latina e principalmente da Ásia, onde vivem 70% da população total dos países em desenvolvimento e cerca de dois terços da população subnutrida mundial (EMBRAPA, 2005). O arroz é um alimento básico para a metade da população mundial. No Brasil, desempenha, juntamente com o feijão, um importante papel como componente da dieta diária, sendo parte essencial da chamada “cesta básica” distribuída pelo governo à população mais carente (FAO, 2004a; FAO, 2004b).

3.2.6 Importância nutricional e composição

O arroz é considerado pela FAO como o alimento mais importante para a segurança alimentar do mundo. Além de fornecer um excelente balanceamento nutricional, conforme mostra a tabela 4 é uma cultura extremamente rústica, o que faz ser considerada a espécie de maior potencial de aumento de produção para ser utilizado no combate da fome do mundo (FAO, 2004a).

Tabela 4- Composição nutricional do arroz tipo 1, cru.

Composição do arroz tipo 1 (cru) (em 100 g)	
Calorias	358 kcal
Proteínas	7,2 g
Fibra Alimentar	1,6 g
Lipídeos	0,3 g
Cinzas	0,5 mg%
Cálcio	4 mg
Fósforo	104 mg
Ferro	0,7 mg
Vitamina B 1	0,16 mg
Vitamina B 2	traços
Vitamina B3	1,12 mg
Vitamina B6	0,07 mg

Fonte: (NEPA/UNICAMP, 2006).

Atualmente, o cereal ainda é pouco reconhecido pelas suas características funcionais. Rico em carboidratos (78,8%), o arroz em sua forma natural, é um alimento essencialmente energético (358 Kcal), e fornece, 0,3% de lipídios, 1,6% de fibra alimentar e 7,2% das proteínas necessárias ao homem e se destaca pela sua fácil digestão.

3.3 Feijão

3.3.1 Histórico

O feijão, como é conhecido popularmente, pertence à família das leguminosas e ao gênero *Phaseolus*, que possui cerca de 55 espécies, sendo *Phaseolus vulgaris* a espécie cultivada mais antiga e mais utilizada nos continentes. Dessas 55 espécies, apenas cinco são cultivadas: feijoeiro comum (*P. vulgaris*), feijão de lima (*P. lunatus*), feijão Ayocote (*P. coccineus*), feijão terapi (*P. acutifolius*) (EMBRAPA, 2007).

Existem diversas hipóteses para explicar a origem e cultivo do feijoeiro, uma delas aponta a existência a cerca de 7.000 a.C. no México, onde o feijoeiro teria sido cultivado e posteriormente disseminado para a América do Sul. Por outro lado, achados arqueológicos mais antigos, cerca de 10.000 a.C., indicam que o feijoeiro teria sido cultivado na América do Sul e transportado para a América do Norte. A maioria dos historiadores atribui a disseminação dos feijões no mundo em decorrência das guerras, uma vez que esse alimento fazia parte essencial da dieta dos guerreiros em marcha (EMBRAPA, 2007).

Os feijões estão entre os alimentos mais antigos, remontando aos primeiros registros da história da humanidade. Eram cultivados no antigo Egito e na Grécia, sendo também cultuados como símbolo de vida. Os antigos romanos usavam extensivamente feijões nas suas festas gastronômicas, utilizando-os até mesmo como pagamento de apostas (EMBRAPA, 2007).

3.3.2 Cultivo e produção

A cultura do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), devido à importância dos grãos na alimentação humana, tem merecido destaque no cenário nacional e internacional, suprimindo as necessidades dos consumidores como uma excelente fonte básica e barata de proteínas e calorias, além de possuir elevado conteúdo de carboidratos e ser rico em ferro. É um produto de alta expressão econômica e social, visto que, juntamente com o arroz, é a base da

alimentação nacional, fornecendo grandes quantidades de proteína vegetal e de carboidratos, sendo, no caso da população menos favorecida, a principal fonte protéica na alimentação.

É um dos produtos agrícolas de maior importância econômico-social, em razão de ser cultivado em grandes áreas e pela mão-de-obra empregada durante o ciclo da cultura (VIEIRA et al., 2006)

Considerado como um alimento básico para o brasileiro, o feijão chega a ser um componente obrigatório na dieta diária da população (CONAB, 2010).

O consumo *per capita* de feijão no Brasil é o mais alto do mundo, tendo, na década de 70, chegado a patamares de 25 kg/brasileiro/ano. Em 2003, situou-se em 16 kg/brasileiro/ano e, atualmente, estima-se que seja de 16,5 kg/brasileiro/ano, sendo ainda o Brasil o maior consumidor mundial dessa leguminosa. Já na Região Sul o consumo é de 12,9 Kg/habitante/ano. As possíveis causas da redução do consumo estão relacionadas com a migração da população do meio rural para as cidades, dificuldade no preparo, mudanças dos hábitos alimentares da população urbanizada, flatulências após ingestão do produto e redução do preço de outras fontes protéicas e calóricas, como a carne de frango e o macarrão. A preferência do consumidor é regionalizada e diferenciada principalmente quanto à cor e ao tipo de grão (CONAB, 2010; AIDAR et al., 2002; VIEIRA et al., 2006).

As regiões mais adequadas à produção de feijão são aquelas que proporcionam condições climáticas favoráveis ao desenvolvimento da cultura e adversas ao desenvolvimento de doenças. A identificação de locais que apresentam essas condições requer o estudo das características climáticas da região (VIEIRA et al, 2006).

O Brasil central, norte de São Paulo, Minas Gerais e zonas do nordeste brasileiro apresentam as melhores condições climáticas para a sua produção. As condições do Sul do Brasil, com temperaturas mais amenas e alta umidade, exigem dos produtores a adoção de um eficiente esquema de manejo e tratamento fitossanitário para a obtenção de um produto sadio (VIEIRA et al., 2006).

O feijoeiro comum é cultivado ao longo do ano, na maioria dos estados brasileiros, proporcionando constante oferta do produto no mercado, sendo cultivado desde cultura de subsistência em pequenas propriedades até altamente tecnificadas em cultivos empresariais. A Região Sul ocupa lugar de destaque no cenário nacional, respondendo por 37% da produção, seguida da Região Sudeste com 31%, Região Nordeste com 16% e da Região Norte com 3% (EMBRAPA, 2007).

O Brasil assume também o posto de maior produtor mundial de feijão comum. Apesar da enorme importância da cultura do feijão, o rendimento médio nacional brasileiro é baixo.

No período 1966-1970 atingiu cerca de 650 kg/ha, no período 1974-1978 esse valor diminuiu para 500 kg/ha e hoje atinge 925 kg/ha. Para efeito de comparação, pode-se mencionar que alguns países como os Estados Unidos, o Japão, a Turquia e a Itália, têm rendimento médio superior a 1.400 kg/ha, de acordo com a FAO (2011).

Considerando todos os gêneros e espécies de feijão englobados nas estatísticas da CONAB (2010), a produção mundial de feijão, situou-se em torno de 19,7 milhões de toneladas, ocupando uma área de 25,2 milhões de hectares. Cerca de 50% da produção foram oriundos de apenas seis países, sendo o Brasil o maior produtor e responsável por 17,7% e a Índia o segundo maior produtor respondendo por 11,7%. A tabela 5 apresenta os dados da produção, área, rendimento e consumo mundial de feijão da safra 2008-2009.

Apesar do pequeno volume de produção mundial de feijão, cerca de 14% são produzidos para exportação.

Tabela 5 – Produção, área, rendimento e consumo mundial de feijão na safra 2008-2009.

País / Posição	Produção		Área		Rend. Médio (kg/ha)	Consumo (kg/hab/ano)
	(mil ton)	(%)	(mil ha)	(%)		
Brasil / 1º	3490,6	17,7	4147,8	16,5	841,6	16,5
Índia / 2º	2310,0	11,7	6000,0	23,8	385,0	3,0
China / 3º	1543,2	7,8	954,8	3,8	1616,3	0,2
USA	1150,3	5,8	592,1	2,3	1942,7	3,4
México	1051,4	5,3	1410,0	5,6	745,7	15,0
Argentina	313,0	1,6	276,7	1,1	1131,2	0,5
Outros	9864,8	50,0	11830,1	46,9	833,9	-
Mundo	19723,3	100,0	25211,5	100,0	782,3	-

Fonte: CONAB (2009).

Dependendo da região, o feijoeiro é cultivado praticamente durante o ano inteiro. Na região central do Brasil, o cultivo de feijão pode ser agrupado basicamente em três períodos do ano, conforme a época de semeadura. O das "águas" ou primeira safra, nos meses de setembro a novembro; o da "seca", safrinha ou segunda safra, de janeiro a março; e o de outono-inverno, ou terceira safra, nos meses de maio a julho (EMBRAPA, 2007).

No Brasil, em geral, no ano de 2009, a primeira safra ou feijão “das águas”, foi responsável por 43% da produção, a segunda safra (feijão “da seca”) por 41% e a terceira safra (feijão “de inverno”) por 16% (IBGE, 2011), conforme mostra a figura 6.

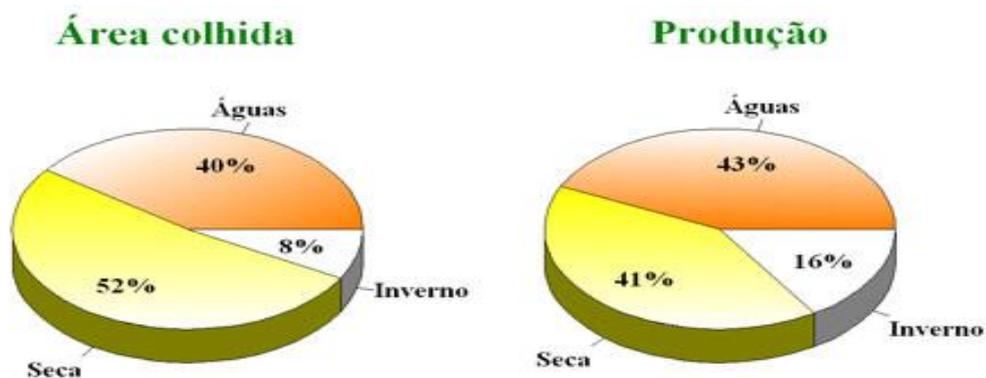


Figura 6 – Participação percentual das safras do feijoeiro comum (*Phaseolus vulgaris* L.) no Brasil – 2009. Fonte: IBGE (2011).

A cultura do feijão conforme mostra a figura 7, não vem sofrendo nos últimos anos grandes variações de produção. Na safra de 2010, foram cultivados mais de 3.709,513 milhões de hectares, com uma produção total de 3.202,148 milhões de toneladas de grãos e um rendimento médio de 925 Kg/ha nas três safras (IBGE, 2011).

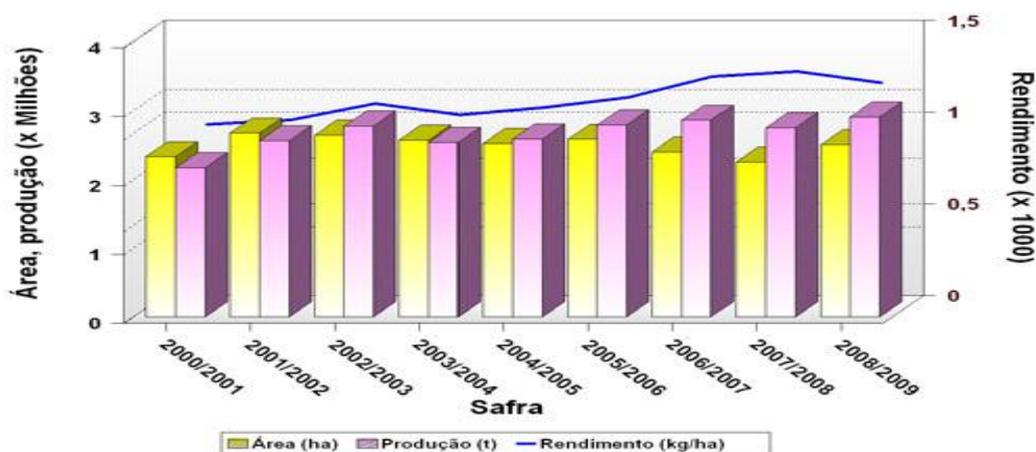


Figura 7 - Desenvolvimento da cultura do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) no Brasil, Safras 2000/2001 a 2008/2009. Fonte: IBGE (2011)

O estado do Paraná é maior produtor nacional de feijão, enquanto o Rio Grande do Sul é um dos estados que menos produz. A tabela 6 apresenta o ranking da produção de feijão por estados nas safras 2008/09 e 2009/10.

Tabela 6 – Ranking da produção de feijão por estados nas safras 2008/09 e 2009/10.

UF	Safra 2008/09		UF	Safra 2009/10		Variação 09/10 safra / 08/09 (%)
	mil ton	Part. %		mil ton	Part.%	
Paraná	723,2	20,7	Paraná	794,2	23,9	9,8
Minas Gerais	599,3	17,2	Minas Gerais	623,7	18,8	4,1
Bahia	336,4	9,6	Bahia	333,0	10,0	-1,0
Goiás	263,8	7,6	Goiás	288,8	8,7	-11,1
São Paulo	324,8	9,3	São Paulo	318,6	9,6	100,0
Ceará	159,3	4,6	Ceará	84,5	2,5	-68,0
Santa Catarina	178,5	5,1	Santa Catarina	167,7	5,0	-6,1
Rio Grande do Sul	125,4	3,6	Rio Grande do Sul	115,3	3,5	-8,1
BRASIL	3490,6	100	BRASIL	3325,5	100	-4,7

Fonte: CONAB (2010).

No estado do Rio Grande do Sul, o feijoeiro é cultivado na primeira safra e na segunda safra. Na safra de 2010, foram cultivados 106.700 mil hectares, com uma produção de 115.300 mil toneladas de grãos e um rendimento médio de 1087 kg/ha nas duas safras, sendo que a primeira safra foi responsável por 72% da produção e a segunda safra 28% (IBGE, 2011).

3.3.3 Importância nutricional e composição

O feijão é uma importante fonte de nutrientes. Pode-se encontrar nele proteínas, carboidratos, vitaminas, minerais e fibras (tabela 7).

Tabela 7- Composição nutricional do feijão preto, cru.

Composição do feijão preto (cru) (em 100 g)	
Calorias	324 kcal
Proteínas	21,3g
Fibra Alimentar	21,8g
Lipídeos	1,2g
Cinzas	3,8 mg%
Cálcio	111 mg
Fósforo	471 mg
Ferro	6,5 mg
Vitamina B 1	0,12 mg
Vitamina B 2	traços
Vitamina B3	4,60 mg
Vitamina B6	0,59 mg

Fonte: (NEPA/UNICAMP, 2006).

Em um estudo publicado em 1999, os autores avaliaram a composição de algumas variedades de feijão plantadas em 7 regiões da Argentina (SAMMAN et al., 1999). Estes 22 autores encontraram valores variáveis para o amido (12 a 14%), para as proteínas (18 a 22%), para a gordura (0,7 a 1,2%) e também para os minerais (cobre: 0,8 a 1,2 mg/100 g; ferro: 9 a 18 mg/100 g; zinco: 2,5 a 4,0 mg/100 g; e fósforo: 295 a 542 mg/100 g) e concluíram que conforme a região, diferenças importantes na composição química do feijão

A fibra do feijão, quando consumida, ajuda a reduzir o risco de algumas doenças como cardiovasculares, diabetes, câncer de cólon e outras. Além disso, contribui para um melhor funcionamento do intestino e diminuição do tempo do trânsito intestinal (EMBRAPA, 2007).

3.3.4 Importância Econômica e Social

O feijão demanda muita mão de obra, principalmente na colheita, constituindo, assim, uma importante fonte de trabalho no meio rural e mesmo urbano em determinadas regiões do país (VIEIRA et al, 2006). Estima-se que no cultivo do feijão sejam utilizados cerca de sete milhões/dia/ciclo de produção. Cultivado tanto por pequenos quanto por grandes produtores, em diversificados sistemas de produção e em todas as regiões brasileiras, o feijoeiro comum reveste-se de grande importância econômica e social. Dependendo da cultivar e da temperatura ambiente, pode apresentar ciclos variando de 65 a 100 dias, o que o torna uma cultura apropriada para compor, desde sistemas agrícolas intensivos, altamente tecnificados, até aqueles com baixo uso tecnológico, principalmente de subsistência (EMBRAPA, 2007).

Essa leguminosa pode ser conduzida no sistema solteiro ou consorciada com outras culturas, principalmente o milho no caso da agricultura familiar.

É reconhecida como cultura de subsistência em pequenas propriedades, muito embora tenha havido, nos últimos 20 anos, crescente interesse de produtores de outras classes, adotando tecnologias avançadas, incluindo a irrigação e a colheita mecanizada.

O sistema de comercialização é o mais variado possível, com predomínio de um pequeno grupo de atacadistas que concentra a distribuição da produção, gerando, muitas vezes, especulações quando ocorrem problemas na produção. Com a informatização, os produtores terão maior facilidade de acesso às informações de mercado, criando melhores possibilidades de comercialização do produto, e, conseqüentemente, gerando maior renda. A falta de informação para a comercialização do produto é um dos pontos de estrangulamento da cadeia produtiva desta cultura (EMBRAPA, 2007).

3.4 Resíduos de PCBs em arroz e feijão

Apesar dos alimentos de origem animal serem os mais contaminados por estes resíduos, os alimentos de origem vegetal também possuem contaminação (TÖRNKVIST et al, 2011), o que é explicado em alguns trabalhos científicos, como o estudo realizado na Região de Valencia na Espanha, onde foi analisado, vegetais (laranja, alface, batatas, arroz e trigo), óleos, ovos, leite, carne e peixes; demonstrando uma maior contaminação por PCBs em óleo de peixe e uma menor nos vegetais. Entretanto, a contaminação em cereais, apresentou-se significativa quando comparada com os demais alimentos (MARIN et al, 2011).

Experimento realizado por Kacáľková & Tlustos (2008), com alimentos cultivados em áreas cujo solo apresentou níveis consideráveis de PCBs, demonstrou que os alimentos absorvem e bioconcentram estes compostos em suas raízes, caules e folhas comprovando a presença de contaminação nos alimentos de origem vegetal. Já, Bi et al. (2002) analisaram a fixação dos PCBs em solos de diferentes regiões de cultivo de arroz e a acumulação desses compostos no grão, no caule, na casca e na folha do arroz, e observaram que a concentração de PCBs nas amostras da cultura não foram diretamente proporcional as concentrações de PCBs no solo de cultivo, porém detectaram a presença desses compostos tanto no solo como no grão, caule, casca e folha do arroz, com predominância na casca do arroz, principalmente nos PCBs menos clorados.

Como pode-se perceber, diversos trabalhos científicos relatam resíduos de PCBs em arroz, e todos demonstram contaminação significativa nesse cereal. Entretanto nenhum trabalho foi realizado avaliando os níveis de contaminação tanto do arroz quanto do feijão no estado do Rio Grande do Sul.

3.5 Métodos de extração de PCB's em alimentos

O objetivo dos métodos de extração é extrair os contaminantes da matriz, utilizando adequadamente solventes, removendo os compostos de interesse e co-extraindo o mínimo de possíveis interferentes. Para garantir o sucesso da extração deve-se dar importância ao preparo da amostra, pois pode envolver uma ou mais etapas, como a dissolução ou lixiviamento (com amostras sólidas), pré-concentração, etc (PRIEGO-CAPOTE & LUQUE DE CASTRO, 2004).

No caso particular da extração de PCBs em matrizes sólidas contaminadas, a extração tem por finalidade a diminuição significativa da quantidade de matriz a ser analisada e a quantidade de solvente utilizada para a extração nessa matriz.

Para a análise de micro-poluentes como pesticidas e PCBs, a técnica ideal deve apresentar as seguintes características: alta seletividade, altos índices de recuperação, aplicabilidade na extração de várias classes de compostos e em diversos tipos de matrizes, mínimo emprego de solventes e compatibilidade com qualquer instrumento de análise (SILVA, 2002). Não são conhecidas, atualmente, técnicas de extração com todas essas características reunidas.

A técnica de extração mais utilizada é a extração através do *Soxhlet*, entretanto algumas novas técnicas foram desenvolvidas (ASE – extração acelerada por solvente, MAE – extração assistida por radiação de microondas, USE – extração com ultra-som, EFS – extração supercrítica), para substituir o uso da tradicional extração *Soxhlet*.

Na ASE, os solventes convencionais, são aquecidos e pressurizados, e então passados através da amostra. Já na MAE, o processo de extração é acelerado pelo uso de energia de microondas. Na USE, o processo de extração envolve o uso de vibração para transferir o contaminante da amostra para o solvente e na EFS o solvente de extração é um fluido supercrítico (LUQUE DE CASTRO E GARCÍA-AYUSO, 1998; PINTO et al., 2006).

A extração por soxhlet é a técnica mais utilizada para extração de PCBs e organoclorados, principalmente em amostras contendo alto teor de lipídeos, como ovos e peixes (FALANDYSZ et al., 2004). Porém, conta com o inconveniente de usar uma quantidade excessiva de solvente, além de ser demorada e trabalhosa. A extração por ultrassom (USE) vem sendo muito utilizada para extração de pesticidas e PCBs em várias amostras ambientais (AHMED, 2003). Apesar de usar uma quantidade maior de solvente, se comparada a outras técnicas, como extração assistida por microondas (MAE) ou extração supercrítica (SFE), é uma técnica extremamente simples e eficaz. Barboza et al. (1992), com o objetivo de avaliar a utilização da técnica, estudaram a influência do uso de ondas de ultrassom sobre sistemas químicos. Observaram que esta técnica pode ser empregada tanto em sistemas homogêneos (rompimento de células vivas; dispersão de tecidos biológicos; limpeza de superfície), como em sistemas heterogêneos (líquido-líquido; sólido-líquido).

Em 2003, Anastassiades et al. (2003) com o objetivo de superar limitações práticas dos métodos multirresíduo existentes, na época, introduziram um novo procedimento de preparo de amostra para extração de resíduos de agrotóxicos denominado QuEChERS (**Q**uick, **E**asy, **C**heap, **E**ffective, **R**ugged, **S**afe) sendo que a pronúncia, de acordo com os autores, deve ser “catchers” (MAJORS, 2007). Esse método, que tem como vantagens ser rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro, explora as possibilidades oferecidas pela instrumentação analítica moderna.

Com o objetivo de atender aos rigorosos Limites Máximos de Resíduos, estabelecidos por legislações internacionais, este método foi idealizado para gerar extratos que pudessem ser analisados por Cromatografia Líquida e/ou Cromatografia Gasosa acopladas à Espectrometria de Massas (GC-MS/MS e LC-MS/MS) (ANASTASSIADES et al., 2003). A praticidade e os excelentes resultados fornecidos pelo método QuEChERS em combinação com estas técnicas, ajudaram na popularização deste método e dos seus conceitos. De acordo com o *ISI Web of Knowledge* (2010), o artigo no qual este método foi descrito pela primeira vez, já possui mais de 210 citações.

O método QuEChERS original é baseado nas seguintes etapas: extração com acetonitrila, seguida de partição, promovida pela adição de sais (ex. sulfato de magnésio (MgSO₄) e cloreto de sódio (NaCl)). Um novo método de limpeza denominado Extração em Fase Sólida Dispersiva (*Dispersive Solid Phase Extraction, D-SPE*) foi proposto juntamente com o método QuEChERS, pois segundo Beyer & Biziuk (2008) durante a extração em amostras de alimentos, não apenas os analitos são isolados. Existem diferentes tipos de compostos interferentes, principalmente gorduras, carboidratos, água, clorofila e outros, que

são co-extraídos. Portanto, uma outra etapa de análise é necessária, ou seja, a purificação do extrato, para remover os compostos interferentes. Esta etapa de purificação do extrato ou limpeza do extrato é essencial para promover robustez e confiabilidade aos resultados obtidos pelo sistema cromatográfico, uma vez que componentes não-voláteis da matriz podem ficar aderidos no sistema de injeção e também na coluna cromatográfica, alterando a resposta do sistema e aumentando a frequência de manutenções técnicas no equipamento (SAITO et al., 2004; UENO et al., 2004).

Tradicionalmente, a etapa de limpeza emprega SPE, a qual utiliza cartuchos ou colunas que contêm entre 250 e 1000 mg de sorvente (HYÖTYLÄINEN, 2008). Esta técnica envolve operação manual, uso de diferentes solventes para lavagem do sorvente, etapas de evaporação e secagem. Muitos fatores afetam a precisão quando se trabalha com SPE, entre eles o ajuste do sistema de vácuo e a vazão dos solventes. Esta técnica, quando automatizada, requer manutenção freqüente, além dos sistemas hoje disponíveis apresentarem um custo considerável (HYÖTYLÄINEN, 2008).

Ao contrário dos métodos já existentes para limpeza com SPE que utilizam cartuchos ou colunas, o método de limpeza no QuEChERS com PSA (*Primary Secondary Amine*) permite que a limpeza e a redução de água residual sejam efetuadas de uma forma rápida e simultânea (ANASTASSIADES et al., 2003). O sorvente PSA retém as interferências da matriz, sendo que depois da agitação manual e centrifugação, o extrato está pronto para ser injetado no sistema cromatográfico (ANASTASSIADES et al., 2003). O PSA retém ácidos graxos livres e outros compostos polares presentes na matriz, garantindo assim uma eficiente limpeza da matriz, uma maior vida útil para sensores e colunas cromatográficas, reduzindo assim a contaminação do sistema cromatográfico e minimizando o efeito matriz (MARTINEZ-VIDAL et al., 2006; SHIMELIS et al., 2007).

Uma modificação realizada no método, foi a adição do sorvente C18 (octadecilsilano), (LEHOTAY et al., 2005) juntamente com o PSA na etapa de clean-up, para promover uma limpeza mais efetiva de algumas matrizes, em especial aquelas que contêm gordura (CUNHA, et al., 2007; LEHOTAY, et al., 2010; KOESUKIWIWT, et al., 2010). Além desta modificação, a redução do teor de clorofila nos co-extrativos provenientes de amostras com pigmentos, foi outro avanço efetuado na etapa de limpeza (ANASTASSIADES, et al., 2003), obtido através da adição de uma pequena quantidade de carbono grafitizado (CUNHA, et al., 2007; LEHOTAY, et al., 2007). Outra modificação realizada na etapa de limpeza foi o uso de uma maior quantidade de PSA na etapa de clean-up em amostras de cereais com objetivo de

remover, de forma mais eficiente, os ácidos graxos co-extraídos (MARTÍNEZ-GALERA, et al., 2008).

3.6 Validação de Métodos Analíticos

Atualmente, há vários conceitos e definições provenientes, tanto de pesquisadores (HILL & REYNOLDS, 1999; LANÇAS, 2004), como das agências e normas reguladoras nacionais (INMETRO, 2003; ANVISA, 2003a) e internacionais (ISSO, 1999; CODEX ALIMENTARIUS, 2001) que objetivam responder questões como: qual a função da validação de métodos e de que maneira deve ser realizada.

Considerando-se as diversas e inúmeras áreas que necessitam gerar dados confiáveis, é consenso que esses conceitos e definições não estão completa e rigidamente estabelecidos, mas continuam a evoluir e aprimoram-se, no sentido de se efetuar a validação do método de maneira que atenda os objetivos e necessidades para os quais o método é proposto (LANÇAS, 2004).

A validação do método de análise cromatográfica é de extrema importância para garantir que o método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra (RIBANI et al., 2004), diminuindo ou controlando os fatores que levam à imprecisão ou inexatidão de um dado gerado. Dentre estes fatores, destacam-se: variabilidade de amostra, eventual contaminação, reagentes inadequados, pipetagem errada, variações de temperatura, variações e descuidos na manutenção dos equipamentos, além de calibração ineficiente, analista despreparado e perdas durante a análise. Ainda não há um consenso há respeito de quais parâmetros devem ser validados, variando de uma área para outra. As características a serem estudadas e o método a aplicar variam em função do tipo de procedimento a validar. Os conceitos mais importantes para validação do método analítico em geral são: linearidade, sensibilidade, precisão, exatidão, recuperação, repetibilidade, reprodutibilidade, especificidade, limite de detecção e limite de quantificação (LANÇAS, 2004)

Segundo Prestes (2009), o objetivo desse incessante cuidado nada mais é do que garantir que os dados gerados possuam a qualidade necessária, em termos de confiabilidade e rastreabilidade, entre outros, para o fim que se propõe. Caso não haja o cumprimento desse objetivo, ou seja, caso não seja assegurada a qualidade dos resultados analíticos, raramente este fato ocorrerá sem grandes conseqüências. Essas podem ser, desde a não acreditação do

laboratório, pelos órgãos competentes, até enormes prejuízos financeiros relacionados às barreiras alfandegárias que podem ser impostas pelo comércio exterior.

Assim, deve-se selecionar, estudar e monitorar constantemente os parâmetros mínimos necessários para garantir a interpretação inequívoca dos resultados.

4 RESULTADOS / DESENVOLVIMENTO

Os resultados obtidos nas análises de PCBs em arroz e feijão serão apresentados no manuscrito intitulado:

RESÍDUOS DE BIFENILOS POLICLORADOS EM ARROZ E FEIJÃO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

O manuscrito será submetido para a revista *Ciência Rural*
(configurado segundo as normas da revista)

4.1 Manuscrito 1

**Resíduos de Bifenilos Policlorados em arroz e feijão do estado do Rio Grande do Sul,
Brasil**

**Residues of Polychlorinated Biphenyl in rice and beans in the state of Rio Grande do
Sul, Brazil**

**Roberta Cocco^I Thiago G. Schwanz^I Susana Mohr^I Juliana Ceolin^{II} Ana Cláudia
Monteiro Braga^{II} Ijoni Costabeber^{III*}**

RESUMO

Bifenilos Policlorados (PCBs) estão entre os poluentes mais tóxicos presentes no meio ambiente. Alimentos, tanto de origem animal como vegetal, tem sido descritos como a principal fonte de exposição humana aos PCBs. Com base nisso, o presente trabalho teve como objetivo determinar os 7 PCBs “indicadores” da contaminação ambiental (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 e PCB 180) em 22 amostras de arroz e 18 amostras de feijão do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, do ano de 2010. Além das extrações dos PCBs objetivou-se calcular a ingesta diária estimada (IDE) de resíduos de PCBs, a partir da contaminação existente no arroz e feijão e determinar o teor de gordura das amostras para correlacioná-lo com os níveis de bifenilos policlorados encontrados. A extração e purificação dos compostos foram pelo método QuEChERS, seguido de identificação e quantificação por GC-MS. As amostras de arroz apresentaram contaminações na seguinte ordem: PCB 153 (1,43 ng g⁻¹) > PCB 138 (1,28 ng g⁻¹) > PCB 52 (0,67 ng g⁻¹) > PCB 180 (0,45 ng g⁻¹) > PCB 118 (0,27 ng g⁻¹) > PCB 101 (0,24 ng g⁻¹) > PCB 28 (0,05 ng g⁻¹), predominando os congêneres 52 (72,7%), 153 (54,5%) e 138 (50,%). Já as amostras de feijão

continham os congêneres 101 ($1,63 \text{ ng g}^{-1}$) > 118 ($1,33 \text{ ng g}^{-1}$) > 138 ($0,92 \text{ ng g}^{-1}$) > 52 ($0,14 \text{ ng g}^{-1}$) > 28, 153 e 180 ($0,05 \text{ ng g}^{-1}$), predominando os congêneres 118 (22,2%) e 138 (11,0%). Considerando as amostras de arroz observou-se ainda que o arroz apresentou níveis médios de PCBs superiores ao feijão. Quanto a ingesta diária estimada (IDE) de PCBs, esta foi de $7,82 \text{ ng Kg}^{-1}$ e de $3,14 \text{ ng Kg}^{-1}$ de peso corporal por dia, para o arroz e o feijão, respectivamente. Em relação ao percentual de gordura o arroz e o feijão apresentaram teores de gordura de 0,32% e de 1,10%, respectivamente. No entanto, a correlação com os níveis de PCBs foi não significativa. Os resultados demonstram que o estado do Rio Grande do Sul apresenta fontes importantes de contaminação desses resíduos químicos persistentes. Este é o primeiro estudo realizado, que relata a contaminação por PCBs em arroz e feijão do Rio Grande do Sul.

Palavras-chave: PCBs, arroz, feijão, QuEChERS, ingesta diária estimada, GC-MS.

^I Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000, Prédio 42, Sala 3135, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil

^{II} Curso de Farmácia, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000, Prédio 26A, 3º andar, Sala 1330, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil

^{III} Departamento de Morfologia, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000, Prédio 19, Sala 3201, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil. E-mail: ijonicostabeber@gmail.com. Autor para correspondência. Tel.: 55 55 3220 9375; fax: 55 55 3220 8353

INTRODUÇÃO

No final da década de 70, percebeu-se o grande risco proporcionado pelos Bifenilos Policlorados (PCBs), utilizados na composição de fluidos dielétricos em transformadores e capacitores elétricos. Tais substâncias apresentam alta toxicidade e estabilidade, sendo portanto contaminantes bioacumulativos no meio ambiente (SILVA, 2008), principalmente partir do descarte de equipamentos elétricos antigos em locais não apropriados para este fim, contaminando o solo, as águas e inclusive os alimentos (CRIADO et al., 2003).

Suas propriedades tóxicas conferem um potencial nocivo para a saúde humana (STORELLI et al., 2011), como potenciais carcinogênico (PRINCE et al., 2006) e teratogênico (MOHR et al., 2011), promotores de doenças do sistema imunológico, problemas dermatológicos, anormalidades reprodutivas, dentre outros (ZOHAIR et al., 2006), motivos pela qual sua fabricação e utilização foram proibidas há três décadas na maioria dos países, entre eles, o Brasil, e classificados pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (EPA) como um dos mais relevantes Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) (SILVA, 2008).

Entretanto, ainda estão presentes nos alimentos em baixos níveis (VOORSPOELS et al., 2008), porém suficientes para apresentarem efeitos tóxicos nos seres humanos (ZOHAIR et al., 2006). A ingestão através dos alimentos é a principal forma da exposição humana à estes compostos, quando comparada às outras formas de contaminação, tais como a inalação e a absorção dérmica (BORDAJANI et al., 2006). Tem sido demonstrado que os alimentos de origem animal, são responsáveis por mais de 90% da ingestão diária de PCBs (BORDAJANDI et al., 2006). Devido a sua natureza lipofílica, esses compostos químicos sintéticos são encontrados principalmente em alimentos ricos em lipídios de origem animal, como a carne, produtos carneos, peixes, frutos do mar e produtos lácteos (VOORSPOELS,

2008; BORDAJANDI et al, 2004), sendo esses alimentos a principal via de exposição humana aos PCBs (BI et al., 2002; FALANDYSZ et al., 2004; BORDAJANDI et al., 2004).

Apesar dos alimentos de origem animal serem os mais contaminados por resíduos de PCBs, os alimentos de origem vegetal também os contem (TÖRNKVIST et al., 2011). Tal fato é explicado em alguns trabalhos científicos, como o estudo realizado na Região de Valencia na Espanha, onde foram analisados vegetais (laranja, alface, batatas, arroz e trigo), óleos, ovos, leite, carne e peixes. Os autores encontraram uma maior contaminação por PCBs em óleo de peixe e uma menor nos vegetais. Entretanto, a contaminação em cereais, apresentou-se significativa quando comparada com os demais alimentos (MARIN et al., 2011).

Como pode-se perceber, os poucos trabalhos científicos que relatam resíduos de PCBs em arroz, demonstram contaminação significativa nesse cereal. No entanto, não existe relato de análise deste alimento, quanto a presença de bifenilos policlorados, do Rio Grande do Sul. Entretanto, é de extrema importância a pesquisa de resíduo de PCBs no arroz deste Estado, devido o Rio Grande do Sul ser o maior produtor do cereal no território nacional. Já, para o feijão, destinado à alimentação humana, não foram encontrados estudos que reportassem a análise de bifenilos policlorados.

Considera-se de extrema importância o estudo de resíduos de PCBs no arroz e no feijão, pois os dois são alimentos básicos para a metade da população mundial e no Brasil, desempenham um importante papel como componente da dieta diária, sendo parte essencial da chamada “cesta básica” distribuída pelo governo à população mais carente (FAO, 2004). O consumo *per capita* diário no Brasil é de 39,0 Kg/habitante/ano para o arroz e de 16,5 Kg/habitante/ano para o feijão (CONAB, 2010). Na presente pesquisa será verificado a possível existência de resíduos de PCBs em alimentos de origem vegetal, uma vez que o tema ainda carece de estudos. Assim, tem-se como objetivo determinar as concentrações de PCBs

em amostras de arroz branco polido e feijão preto, coletadas no estado do Rio Grande do Sul, durante o ano de 2010. Ademais, foi determinado o teor de gordura das amostras e calculado a ingestão diária estimada (IDE) de resíduos de PCBs, a partir da contaminação existente no arroz e feijão.

MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho foram analisadas 40 amostras, sendo 22 de grãos de arroz branco polido e 18 de grãos de feijão preto, adquiridas em supermercados de diferentes cidades do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, no ano de 2010. As amostras foram trituradas e logo após, armazenadas e mantidas em freezer à temperatura de -4°C , até a realização das análises.

Os padrões de bifenilos policlorados utilizados foram adquiridos da AccuStandard[®], Inc., New Haven (U.S.A.), com grão de pureza de 100% para os PCBs 28, 52, 101, 138; 99,9% para o PCB 153; 99,8% para o PCB 118 e 99,5% para o PCB 180.

Para a realização das etapas da validação do método analítico, da identificação e quantificação dos compostos foram utilizadas uma solução estoque de PCBs, contendo $10\ \mu\text{g mL}^{-1}$ e uma solução de trabalho, contendo $1\ \mu\text{g mL}^{-1}$ dos congêneres 28 (2,4,4'-triclorobifenil), 52 (2,2',5,5'-tetraclorobifenil), 101 (2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil), 118 (2,3',4,4',5-pentaclorobifenil), 138 (2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenil), 153 (2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenil) e 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenil).

Como solventes, reagentes e sais foram utilizados acetonitrila com certificação para análises de resíduos de pesticidas (Mallinckrodt Baker, Inc., NJ, USA), cloreto de sódio (Sigma-Aldrich, Inc., P.O., St. Louis, USA), sulfato de magnésio anidro (Mallinckrodt Baker Analyzed[®] Reagent, Inc. Phillipsburg. Japan), carbono grafitizado 120/400, C-18 (octadecilsilano), e PSA (Primary Secondary Amine) (Supelco Park. Bellefonte, PA, U.S.A).

Para a extração dos PCBs, as amostras previamente trituradas, foram pesadas ($10,0 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$) em tubo falcon de 50 mL. A cada amostra foi adicionada 10 mL de água destilada e agitada durante 1 minuto no vortex. Após, foi colocado, juntamente com a mistura formada, 10 mL de acetonitrila e agitada mais 1 minuto no vortex, para a extração dos PCBs. Em seguida, adicionou-se 4 g de sulfato de magnésio e 1 g de cloreto de sódio e, novamente, foi agitada 1 minuto no vortex. Logo após, foi centrifugada durante 5 minutos à 3000 rpm para ocorrer o processo de partição, favorecendo a extração dos PCBs. Após centrifugação, retirou-se 2 mL do sobrenadante, os quais foram adicionados a um tubo falcon, de 15 mL, que continha 100 mg de PSA, 300 mg de sulfato de magnésio, 100 mg de C18 e 50 mg de carbono grafitizado (este apenas para as amostras de feijão). Agitou-se mais 1 minuto no vortex e centrifugou-se 5 minutos à 3000 rpm, para realizar a etapa de clean-up. Após, retirou-se 1 mL do extrato e transferiu-se para vials para posterior análise cromatográfica.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 6890N acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5975B inert XL CI/EI MSD. Um microlitro dos extratos foram injetados usando injetor automático *split/splitless* 7683 Agilent Technologies, no modo *splitless*. A temperatura do mesmo permaneceu constante a 280 °C. A separação dos PCBs foi realizada em coluna capilar de sílica fundida DB-5MS, marca J&W Scientific, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária. O hélio foi utilizado como gás de arraste sob pressão inicial de 13,38 psi. O fluxo, mantido constante, foi de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. A programação da temperatura do forno foi: 60 °C (1 min), $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 200 °C, $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 225 °C e $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 280 °C (9,5 min). A temperatura da linha de transferência permaneceu a 290 °C. Para todos os PCBs foram obtidos espectros e cromatogramas através do modo EI (impacto de elétrons), com energia de 70 eV. As temperaturas da fonte e do quadrupolo foram de 230 °C e 150 °C, respectivamente. O método operou em modo de monitoramento do íon

selecionado (SIM = *Single Ion Monitoring*). A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas pela comparação dos tempos de retenção dos picos encontrados nas amostras com os tempos de retenção individuais dos padrões de bifenilos policlorados em estudo, sob as mesmas condições de trabalho, bem como pela comparação da abundância dos íons majoritários de cada um dos sete congêneres, obtidos a partir dos padrões de referência, com os íons encontrados na amostra. Os íons selecionados foram m/z 186,0; 256,0; 258,0 e 260,0 (PCB 28); m/z 220,0; 222,0; 289,9 e 291,9 (PCB 52); m/z 254,0; 323,9; 325,9 e 327,9 (PCB 101); m/z 254,0; 323,9; 325,9 e 327,9 (PCB 118); m/z 289,9; 357,8, 359,9 e 361,9 (PCB 153); m/z 289,9; 357,9; 359,9 e 361,9 (PCB 138); m/z 289,9; 359,9; 361,9 e 357,9 (PCB 180).

O método proposto foi previamente validado, obtendo-se resultados satisfatórios para todos os parâmetros testados, incluindo seletividade e linearidade. Para as amostras de arroz o coeficiente de variação (CV) da precisão intra-dia ficou entre 2,19 e 11,38%, enquanto que o CV da precisão inter-dia ficou entre 17,59 e 20,0%. A porcentagem de recuperação média ficou entre 70,18 e 91,06%. Já para as amostras de feijão o coeficiente de variação (CV) da precisão intra-dia ficou entre 13,89 e 18,34%, enquanto que o CV da precisão inter-dia ficou entre 16,45 e 19,69%. A porcentagem de recuperação média ficou entre 71,02 e 87,39%. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram os mesmos para as amostras de arroz e de feijão, sendo o LD de $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ e o LQ de $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ para todos os PCBs. Brancos foram feitos para cada lote de amostras analisadas, tanto para as de arroz como para as de feijão, com o objetivo de eliminar possíveis interferentes.

A estimativa da ingestão diária de PCBs através do consumo de arroz e feijão foi calculada através da fórmula abaixo, levando-se em consideração um peso corporal médio de 60 kg (Storelli et al., 2011), o somatório dos níveis médios dos resíduos de bifenilos policlorados obtidos no presente estudo e o consumo médio, no Brasil, de 106,85 g/habitante/dia de arroz e de 45,2 g/habitante/dia de feijão (CONAB, 2010).

$$\text{IDE} = \frac{\text{Concentração do composto} \times \text{consumo do alimento}}{\text{Peso corporal}}$$

Para a determinação da gordura nas amostras de arroz e de feijão seguiu-se o método descrito por Bligh and Dyer (1959). Em um erlenmeyer pesou-se 3,0 g (+0,005 g) da amostra de arroz ou de feijão triturada e adicionou-se 10 mL de clorofórmio, 20 mL de metanol e 8 mL de água destilada. O erlenmeyer, hermeticamente fechado, foi colocado em um agitador rotatório por 30 min. Em seguida, adicionou-se 10 mL de clorofórmio e 10 mL de solução de sulfato de sódio 1,5% e levou-se a agitação por mais 2 min. Colocou-se o conteúdo em um balão de separação e esperou-se a total separação das fases. Retirou-se a fase inferior do balão e filtrou-se com 1 g de sulfato de sódio anidro e papel filtro. O filtrado foi levado à estufa com temperatura de 45 °C, até evaporação do solvente. Após a evaporação total, pesou-se o erlenmeyer e calculou-se a quantidade de gordura pela diferença de peso entre o erlenmeyer vazio e o erlenmeyer com a gordura.

Os dados foram analisados pelo software Statistica® 7.0. Realizou-se as médias das freqüência de determinação e concentrações dos congêneres de PCBs no arroz e feijão. Foi realizado a análise de correlação de Spearman para correlacionar as concentrações dos PCBs encontradas no arroz e no feijão com as níveis de gordura encontrados nos mesmos alimentos. As diferenças foram consideradas com no mínimo de $p \leq 0,05$ de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando as amostras de arroz e feijão analisadas, os PCBs que tiveram uma maior freqüência de determinação foram os congêneres 52 (42,5%), 138 (32,5%) e 153 (30,0%) (tabela 1). Entretanto, os PCBs com maior número de átomos de cloro em sua composição foram os que apresentaram a maior média de contaminação [PCBs 101 (8,19 ng g⁻¹), 118 (4,71 ng g⁻¹), 138 (3,34 ng g⁻¹), 153 (2,59 ng g⁻¹) e 180 (2,95 ng g⁻¹)], comprovando

o fato de que os congêneres mais clorados são também os mais persistentes e os mais detectados em amostras de alimentos (SHEN et al., 2009; MALISCH & DILARA, 2007). Estes PCBs, juntamente com os congêneres 28 e 52, analisados nessa pesquisa, são denominados os “7 indicadores”, responsáveis pela maior parte da contaminação ambiental existente no mundo (WHO, 1993). Estudos realizados na Itália com produtos vegetais também encontraram resultados semelhantes para frutas e legumes, com uma maior concentração dos congêneres mais clorados (PCBs 101, 118, 138, e 153) (GRASSI et al., 2010; FATTORE et al., 2008). Porém para cereais e produtos derivados, Fattore et al. (2008) detectaram maiores concentrações dos congêneres menos clorados como os PCBs 28 (8,35 pg/g de produto) e 52 (5,01 pg/g de produto).

Com relação ao arroz, a tabela 02 demonstra a frequência de determinação e a concentração média dos congêneres de PCBs no cereal. O PCB 52 teve maior frequência de determinação (72,7%), e os PCBs 153 (1,43 ng g⁻¹) e 138 (1,28 ng g⁻¹) apresentaram uma maior média de contaminação, sendo os mais clorados. O somatório (Σ) das concentrações médias dos PCBs foi de 4,39 ng g⁻¹. Já BI et al. (2002) ao analisarem amostras de arroz, encontraram maiores contaminações dos PCBs 28, 118 e 138, mostrando que os PCBs menos clorados também podem predominar nas amostras deste cereal.

Quanto ao feijão, observa-se na tabela 03 que os PCBs que tiveram maior frequência de determinação foram os PCBs 118 (22,2%) e 138 (11,0%), e os que apresentaram uma maior concentração média foram os PCBs 101 (1,63 ng g⁻¹), 118 (1,33 ng g⁻¹) e 138 (0,92 ng g⁻¹). O somatório das concentrações médias de PCBs nas amostras de feijão foi 4,17 ng g⁻¹. Embora os níveis detectados não apresentem diferença estatística significativa, a concentração média foi superior nas amostras de arroz, apesar de o arroz ter apresentado um percentual de gordura inferior (0,32%) ao do feijão (1,10%). Esses resultados encontrados concordam com os de NEPA/UNICAMP (2006) que são de 0,3% para o arroz e 1,2% para o

feijão. Autores relatam que quanto maior o percentual de gordura no alimento maior a contaminação por PCBs, pois esses ficam aderidos a fração lipídica. Mas esse critério não é válido para todos os alimentos, pois as características da planta, como área de superfície, conteúdo lipídico, composição e arquitetura, influenciam nos diferentes níveis de PCBs detectados em vegetais (XING et al., 2010). Concordando com estudos anteriores, o feijão, que apresenta maior porcentagem de gordura em relação ao arroz, obteve menores concentrações de PCBs.

A tabela 04, apresenta os coeficientes de correlação de Spearman e seu significado entre a porcentagem de gordura e as concentrações de PCBs nas amostras de feijão. Observou-se que a correlação foi negativa para todos os PCBs estudados, ou seja, quanto maior a porcentagem de gordura menor a concentração de PCBs. No entanto, a correlação não foi significativa ($p > 0,05$) para nenhum dos congêneres analisados no feijão.

A tabela 05 apresenta os coeficientes de correlação de Spearman e seu significado entre a porcentagem de gordura e os congêneres de PCBs nas amostras de arroz. Nesta análise foi observado que a correlação foi positiva para os congêneres 101, 118, 118, 138, 153 e 180, concordando com o resultados de outros autores (TÖRNKVIST et al., 2011), quanto a lipofilicidade dos PCBs. No entanto, para o congênere 138 a correlação foi negativa. Salienta-se que a correlação também não foi significativa ($p > 0,05$) para nenhum dos congêneres analisados no arroz.

É comumente reconhecido que as partículas de difusão atmosférica são o caminho mais importante para a acumulação de PCBs em plantas, através da transferência solo-planta (MULLER et al., 1993; BARBER et al., 2003), porém a absorção via raízes seguido por translocação para a parte aérea é insignificante para a maioria das plantas (LIPNICK et al., 2000). O arroz e o feijão podem ser usados para identificar resíduos de PCBs em determinadas regiões, porém por serem plantações temporárias, eles não absorvem PCBs por

um longo período. Experimento realizado por KACÁLKOWÁ & TLUSTOS (2011), com alimentos cultivados em áreas cujo solo apresentou níveis consideráveis de PCBs, demonstrou que os alimentos absorvem e bioconcentram estes compostos nas raízes, nos caules e nas folhas, comprovando a presença de contaminação nos alimentos de origem vegetal. Já, BI et al. (2002) analisaram a fixação dos PCBs em solos de diferentes regiões de cultivo de arroz e a acumulação desses compostos, observando que as concentrações de PCBs nas amostras da planta não foram diretamente proporcionais as concentrações de PCBs no solo de cultivo. Porém, os autores detectaram a presença desses compostos tanto no solo como no grão, no caule, na casca e na folha do arroz, com predominância na casca, principalmente, dos PCBs menos clorados.

Na literatura consultada, não foram encontrados estudos que reportassem diretamente as concentrações de PCBs em feijão. Também não há limites estabelecidos para PCBs em alimentos de origem vegetal na legislação brasileira, existindo somente limites para produtos de origem animal (carne, leite e pescados) (BRASIL, 2011). Na China, um estudo realizado sobre a exposição alimentar a PCBs com base em pesquisa de consumo de alimentos e da cesta básica da população, XING et al. (2010) analisaram os “7 PCBs indicadores” dentre outros, detectando a presença de PCBs em 75% dos legumes, com uma concentração média de $3,78 \text{ ng g}^{-1}$, valor próximo ao encontrado no arroz e feijão do presente experimento.

A partir do cálculo da ingesta diária estimada, os consumidores de arroz e de feijão do estado do Rio Grande do Sul estão tendo uma ingestão de PCBs de $7,82 \text{ ng kg}^{-1}$ ($0,00782 \text{ ng g}^{-1}$) de peso corporal por dia e de $3,14 \text{ ng Kg}^{-1}$ ($0,0034 \text{ ng g}^{-1}$) de peso corporal por dia, respectivamente. No entanto, cabe salientar que a ingestão de PCBs não é apenas devido ao consumo de arroz e feijão, mas também ao consumo de outros alimentos como leite e produtos lácteos, carne e derivados (TÖRNKVIST et al., 2011) e, principalmente, de peixes (MIKLAVCIC et al., 2011), sendo que a IDE total de PCBs, a partir dos alimentos

consumidos ao dia, é superior à relatada nesse estudo. Diversos trabalhos relatam o cálculo da IDE. No Rio Grande do Sul, foi determinada a ingestão diária estimada de PCBs por estudantes universitários da cidade de Santa Maria, a partir do consumo de queijos industrializados e queijos coloniais, encontrando valores de $1,71 \text{ pg Kg}^{-1} \text{ b.w.}$ ($106,5 \text{ pg pessoa}^{-1}$) e $0,34 \text{ pg Kg}^{-1} \text{ b.w.}$ ($21,2 \text{ pg pessoa}^{-1}$), respectivamente (SANTOS et al., 2006).

Em outros estudos realizados no Rio Grande do Sul, foram relatados a presença de PCBs em alimentos de origem animal (leite, queijos, produtos cárneos e carne). Entretanto, para queijos, o somatório das concentrações médias dos PCBs 28, 52, 138, 153 e 180 foi de $24,85 \text{ ng g}^{-1}$ de gordura (SANTOS et al, 2006), para leites pasteurizados foi de $15,5 \text{ ng g}^{-1}$ de gordura (HECK et al., 2007), para carnes foi de $2,82 \text{ ng g}^{-1}$ de gordura e para salsichas *hot dog* foi de $31,19 \text{ ng g}^{-1}$ de gordura (COSTABEBER et al., 2006). Segundo a legislação brasileira, estabelecida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2011) estes valores estão abaixo dos Limites Máximos de Resíduos (LMR) estabelecidos, não apresentando, portanto, indicações de riscos à saúde com o consumo de queijo, leite pasteurizado, carne e salsicha. No entanto, para alimentos de origem vegetal não há limites estabelecidos para PCBs na legislação brasileira. Em estudo recente realizado por MOHR et al. (2011) que utilizaram sangue de cordão umbilical, foi encontrado uma contaminação média de $5,64 \text{ ng mL}^{-1}$ para o somatório dos PCBs 28, 52, 138, 153 e 180, demonstrando que a contaminação existente nos alimentos passa para humanos através do consumo de alimentos contaminados. Este dado concorda com os relatados no estudo realizado na Itália, por DONATO et al. (2006), que associaram a presença de altos níveis de PCBs em soro sanguíneo de moradores residentes perto de uma indústria química, com o consumo de alimentos produzidos em áreas contaminadas. Estes dados permitem sugerir a importância da alimentação na contaminação humana por resíduos químicos, tipo bifenilos policlorados. Porém devido ao reduzido número de trabalhos que analisaram alimentos de origem vegetal,

torna-se necessário o desenvolvimento de pesquisas na área de resíduos tóxicos em alimentos, como os cereais e as leguminosas.

CONCLUSÕES

Os resultados encontrados no presente estudo demonstram que o arroz e o feijão, consumidos no estado do Rio Grande do Sul, Brasil, apresentam contaminação, sendo que as amostras de arroz continham maiores níveis médios. Apesar de o feijão ter uma porcentagem maior de lipídios em relação ao arroz, as amostras de arroz tiveram uma concentração maior de PCBs. Supõe-se que pelo fato de o arroz ser cultivado em áreas alagadas, esse fator seja relevante para explicar os níveis médios das contaminações superiores no arroz que nas amostras de feijão.

Para as amostras de arroz, quanto maior a porcentagem de gordura, maior a concentração de PCBs, exceto para o PCB 52. Já para as amostras de feijão, quanto maior a porcentagem de gordura menor a concentração de PCBs.

O percentual de gordura no feijão é superior ao do arroz, porém as concentrações de PCBs são superiores no arroz, demonstrando que o critério de alimentos com maior teor de lipídios terem maiores concentrações de PCBs não é válido para todos os alimentos.

Quanto à ingestão diária estimada, esta foi superior a partir da contaminação de PCBs no arroz quando comparada com a do feijão, porém não existe na legislação brasileira valores estabelecidos para a ingestão diária admissível (IDA) de PCBs a partir do consumo de arroz e feijão pela população brasileira.

Sendo este o primeiro estudo a analisar e demonstrar diretamente os níveis de PCBs em arroz e feijão no Brasil, mais estudos deverão ser realizados para que se possam determinar a contaminação existente em alimentos de origem vegetal. Os dados do presente estudo também poderão servir de subsídio para a elaboração de uma legislação brasileira que

estabeleça limites máximos de resíduos de PCBs em alimentos de origem vegetal, assim como definir a ingestão diária admissível de PCBs pela ingestão de cereais e leguminosas, a exemplo do que já existe para alimentos de origem animal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas (NAPO) - UFSM, pela cedência de suas instalações e equipamentos para a realização desta pesquisa. R. Cocco agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado, S. Mohr agradece a CAPES pela bolsa de doutorado, J. Ceolin agradece ao CNPq à bolsa de iniciação científica, A. C. Monteiro Braga agradece ao PIBIC/UFSM/CNPq à bolsa de iniciação científica, I. Costabeber agradece ao CNPq, pela bolsa de produtividade em pesquisa (PQ).

REFERÊNCIAS

- BARBER, J.L. et al. Study of plant-air transfer of PCBs from an evergreen shrub: implications for mechanisms and modeling. **Environmental Science & Technology**, v.37, p.3838-3844, 2003.
- BI, et al. Movement and retention of polychlorinated biphenyls in a paddy field of WenTai area in China. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v.89, p.241-252, 2002.
- BORDAJANDI, L. R. et al. Survey of persistent organochlorine contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and arsenic in food samples from Huelva (Spain): levels and health implications. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.992-1001, 2004.
- BORDAJANDI, L. R. et al. Organochlorine compounds (PCBs, PCDDs and PCDFs) in Seafish and seafood from the Spanish Atlantic Southwest Coast. **Chemosphere**, v.64, p.1450-1457, 2006.

BRASIL. Instrução Normativa N° 24, de 09 de agosto de 2011. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 10 de agosto de 2011.

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). **Acompanhamento as safra brasileira. Quarto Levantamento da Safra 2009-2010. 2010** Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3graos_09.12.pdf> Acesso em 11 de julho de 2011.

COSTABEBER, I. et al. Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in meat and meat products from the state of Rio Grande do Sul, Brazil. **Food and Chemical Toxicology**, v.44, p.1-7, 2006.

CRIADO, M. R. et al. Optimization of a microwave-assisted extraction method for the analysis of polychlorinated biphenyls in ash samples. **Journal of Chromatography A**, v.985, p.137-145, 2003.

DONATO, F. et al. (2006). Exposure to polychlorinated biphenyls in residents near a chemical factory in Italy: The food chain as main source os contamination. **Chemosphere**, v.64, p.1562-1572, 2006

FALANDYSZ, J. et al. Organochlorine pesticides and PCBs in perch *Perca fluviatilis* from the Odra/Oder river estuary, Baltic Sea. **Food Chemistry**, v.87, p.17-23, 2004.

FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANISATION OF THE UNITED NATIONS). 2004. *Rice is life*. Italy. Disponível em: <<http://www.fao.org/rice2004>>. Acesso em 09 de junho de 2011.

FATTORE, E. et al. Assessment of the dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Italian general population. **Chemosphere**, v.73, p.278-S283, 2008.

GRASSI, P. et al. Polychlorophenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in fruit and vegetables from an industrial area in northern Italy. **Chemosphere**, v.79, p.292-298, 2010.

HECK, M.C. et al. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil. **Food Chemistry**, v.102, p.288-294, 2007.

KACÁLKOVÁ, L. & TLUSTOS, P. The uptake of persistent organic pollutants by plants. **Central European Journal of Biology**, v.6, p.223-235, 2011.

LIPNICK, R.L., Persistent, bioaccumulative, and toxic chemical I. fate and exposure. **ACS Symposium Series**, No. 772. Washington, DC: American Chemical Society, 308 p., 2000

MALISCH, R., & DILARA, P. PCDD/Fs and PCBs in butter samples from new European Union members states and a candidate country: Analytical quality control, results and certain PCB- specific aspects. **Chemosphere**, v.67, p.79-89, 2007.

MARIN, S. et al. Congener profile, occurrence and estimated dietary of dioxins and dioxin-like PCBs in foods marketed in the Region of Valencia (Spain). **Chemosphere**, v.82, p.1253-1261, 2011.

MIKLAVCIC, A. et al. Mercury, selenium, PCBs and fatty acids in fresh and canned fish available on the Slovenian market. **Food Chemistry**, v.124, p.711-720, 2011.

MOHR, S. et al. Determinação de bifenilos policlorados em soro de cordão umbilical através de extração por hidrólise ácida seguida de cromatografia a gás acoplada a um microdetector de captura de elétrons. **Química Nova**, v.34, p.444-449, 2011.

MULLER, J. et al. Transfer pathways of PCDD/PCDF to fruits. **Chemosphere**, v.27, p.195-201, 1993.

NEPA/UNICAMP (Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação / Universidade Estadual de Campinas) **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO**, Versão II, 2ª ed., Campinas, SP., 2006.

PRINCE, M. M. et al. Mortality and exposure response among 14.458 electrical capacitor manufacturing workers exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs). **Environmental Health Perspectives**, v.114, p.1508-1514, 2006.

SANTOS, J.S. et al. Assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in cheese from Rio Grande do Sul, **Chemosphere**, v.65, p.1544-1550, 2006.

SHEN, H. et al. Levels and congener profiles of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in seafood from China. **Chemosphere**, v.77, p.1206-1211, 2009.

SILVA, D. J. Tratamento de materiais contaminados com Bifenilas Policloradas (PCBs) via extração convencional e fluido supercrítico, **Dissertação de mestrado em Engenharia Química**, UFRN, 141p, 2008.

STORELLI, M. M. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins and furans (PCDD/Fs): Occurrence in fishery products and dietary intake. **Food Chemistry**, v.127, p.1648-1652, 2011.

TÖRNKVIST, A. et al. PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005 – Levels and dietary intake estimation. **Chemosphere**, v.83, p.193-199, 2011.

VOORSPOELS, S. et al. Dietary PCB intake in Belgium. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.25, p.179-182, 2008.

WHO, World Health Organization. Polychlorinated biphenyls and terphenyls; Environment Health Criteria: 140, 2nd ed., Geneva: World Health Organization, 682p, 1993.

XING, G. H. et al. Dietary exposure to PCBs based on food consumption survey and food basket analysis at Taizhou, China – The World's major site for recycling transformers. **Chemosphere**, v.81, p.1239-1244, 2010.

ZOHAIR, A. et al. Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. **Chemosphere**, v.63, p.541-553, 2006.

Tabela 01 - Frequência de determinação e concentrações dos congêneres de PCBs

(ng/g) em arroz e feijão.

Composto	Frequência de determinação (%)	Amostras positivas ^a		Total de amostras ^b	
		Média ± DP	Intervalo	Média ± DP	Intervalo
PCB 28	0,0 (n=0)	0,00 ± 0,00	0,00-0,00	0,05 ± 0,00	0,05-0,05
PCB 52	42,5 (n=17)	0,94 ± 0,31	0,59-1,61	0,43 ± 0,49	0,05-1,61
PCB 101	10,0 (n=4)	8,19 ± 13,56	0,99-28,52	0,86 ± 4,50	0,05-28,52
PCB 118	15,0 (n=6)	4,71 ± 2,33	1,59-8,58	0,75 ± 1,88	0,05-8,58
PCB 138	32,5 (n=13)	3,34 ± 2,02	2,25-8,08	1,12 ± 1,92	0,05-8,08
PCB 153	30,0 (n=12)	2,59 ± 0,27	2,23-3,11	0,81 ± 1,18	0,05-3,11
PCB 180	7,5 (n=3)	2,95 ± 0,15	2,78-3,07	0,27 ± 0,77	0,05-3,07
∑PCBs		22,72 ± 18,64		4,29 ± 10,74	

^aCalculado usando valores ≥ LOQ.^bCalculado usando valores encontrados em todas as amostras (n=40). Valores abaixo do LOQ foram considerados como LOD/2.

DP: Desvio-padrão.

Tabela 02 - Freqüência de determinação e concentrações dos congêneres de PCBs (média, desvio-padrão, mediana, mínimo e máximo) em ng/g de arroz (n=22).

Congêneres	$n > \text{LOQ}$	% > LOQ	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
PCB 28	0	0,0	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05
PCB 52	16	72,7	0,67	0,45	0,73	0,05	1,60
PCB 101	3	13,6	0,24	0,52	0,05	0,05	2,19
PCB 118	2	9,0	0,27	0,77	0,05	0,05	3,38
PCB 138	11	50,0	1,28	1,27	1,15	0,05	2,90
PCB 153	12	54,5	1,43	1,31	2,27	0,05	3,11
PCB 180	3	13,6	0,45	1,02	0,05	0,05	3,07
Σ PCBs			4,39		4,35		

n : Número de amostras. Valores abaixo do LOQ foram considerados como LOD/2 para o cálculo da média e mediana.

LOD: 0,1 ng/g de arroz; LOQ: 0,5 ng/g de arroz.

Tabela 03 - Frequência de determinação e concentrações dos congêneres de PCBs (média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo) em ng/g de feijão ($n=18$).

Congêneres	$n > \text{LOQ}$	% $> \text{LOQ}$	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo
PCB 28	0	0,0	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05
PCB 52	1	5,5	0,14	0,37	0,05	0,05	1,61
PCB 101	1	5,5	1,63	6,71	0,05	0,05	28,52
PCB 118	4	22,2	1,33	2,59	0,05	0,05	8,58
PCB 138	2	11,0	0,92	2,53	0,05	0,05	8,08
PCB 153	0	0,0	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05
PCB 180	0	0,0	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05
Σ PCBs			4,17		0,55		

n : Número de amostras. Valores abaixo do LOQ foram considerados como LOD/2 para o cálculo da média e mediana.

LOD: 0,1 ng/g de feijão; LOQ: 0,5 ng/g de feijão.

Tabela 04 - Coeficientes de correlação de Spearman e seu significado entre a porcentagem de gordura e as concentrações dos PCBs 28, 52, 101,118 e 138 nas amostras de feijão (n=18)

Congêneres	Coeficiente de Spearman	<i>p</i>
PCB 28	- 0,13	0,61
PCB 52	- 0,30	0,22
PCB 101	- 0,30	0,22
PCB 118	- 0,09	0,70
PCB 138	- 0,02	0,92

* $p \leq 0,05$

Tabela 05 - Coeficientes de correlação de Spearman e seu significado entre a porcentagem de gordura e as concentrações dos PCBs 52, 101, 118, 138, 153 e 180 nas amostras de arroz (n=22)

Congêneres	Coeficiente de Spearman	<i>p</i>
PCB 52	0,022	0,92
PCB 101	0,153	0,49
PCB 118	0,091	0,68
PCB 138	-0,218	0,33
PCB 153	0,166	0,46
PCB 180	0,058	0,79

$p \leq 0,05$

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- O método QuEChERS de extração dos PCBs foi rápido e eficiente. Assim como o método cromatográfico de análise, através do uso de espectrometria de massas aliada ao modo impacto de elétrons mostrou ser eficaz para os compostos analisados.
- Na etapa da validação do método avaliaram-se os parâmetros de linearidade, precisão, sensibilidade, precisão, limites de detecção e quantificação. Todos estes parâmetros foram considerados satisfatórios de acordo com os valores sugeridos na literatura, para a análise de resíduos, empregando-se métodos cromatográficos. Os valores encontrados para linearidade, tiveram valores de r acima de 0,99 para todos os compostos, precisão intra-dia com CV% entre 2,19 e 11,38%; precisão inter-dia com CV% entre 17,59 e 20,0%; recuperação entre 70,18 e 91,06%. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram os mesmos para as amostras de arroz e de feijão, sendo o LD de $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ e o LQ de $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ para todos os PCBs.
- Os resultados das análises das amostras revelaram que o PCB 28 estava ausente nas amostras analisadas. Os resíduos de PCBs foram detectados nas amostras de arroz e feijão numa frequência de 42,5% e valor médio de $0,94 \text{ ng g}^{-1}$ entre as amostras positivas ($\geq \text{LQ}$) para o PCB 52; 32,5% e valor médio de $3,34 \text{ ng g}^{-1}$ para o PCB 138; 30,0% e valor médio de $2,59 \text{ ng g}^{-1}$ para o PCB 153; 15,0% e valor médio de $4,71 \text{ ng g}^{-1}$ para o PCB 118; 10,0% e valor médio de $8,19 \text{ ng g}^{-1}$ para o PCB 101 e finalmente para o PCB 180 valores de 7,5% e $2,95 \text{ ng g}^{-1}$.
- Quanto a determinação de gordura, foi obtido um percentual de gordura de 0,32% para o arroz e de 1,10 para o feijão. Através deste percentual fez-se a correlação com os níveis de PCBs encontrados nas amostras de arroz e feijão, respectivamente, e conclui-se que o percentual de gordura no feijão é superior ao do arroz. Porém as concentrações de PCBs são superiores no arroz, demonstrando que o critério de alimentos com maior teor de lipídios terem maiores concentrações de PCBs não é válido para todos os alimentos.

- Em relação à ingestão diária estimada esta foi superior a partir da contaminação de PCBs no arroz ($7,82 \text{ ng Kg}^{-1}$ de peso corporal por dia) quando comparada com a do feijão ($3,14 \text{ ng Kg}^{-1}$ de peso corporal por dia).
- Percebe-se a importância da análise de PCBs em alimentos. Pois apesar da produção de bifenilos policlorados ter sido proibida há mais de três décadas, ainda se encontra resíduos desse contaminante em alimentos do estado do Rio Grande do Sul.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIDAIR, H.; KLUTHCOUSKI, J.; STONE, L. F. **Produção do feijoeiro comum em várzeas tropicais**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa, p. 105-119, 2002.

ALCOCK, R.E.; BEHNISCH, P.A.; JONES, K.C.; HAGENMAIER, H. Dioxin-like PCBs in the environment-human exposure and the significance of sources. **Chemosphere**, v.37, p.1457-1472, 1998.

ALCOCK, R. E.; SWEETMAN, A.J.; JUAN, C.Y.; JONES, K.C. A generic model of human lifetime exposure to persistent organic contaminants: development and application to PCB-101. **Environmental Pollution**, v.110, p.253-265, 2000.

ALVES, G. H.; RODRIGUES, M. R. A.; GOMES, C. B.; MONKS, J. L. F.; ELIAS, M. C. Avaliação da fração lipídica em grãos de arroz via cromatografia gasosa. XVIII CIC e XI ENPOS, I MOSTRA CIENTÍFICA.

AMBICARE – Documento técnico “PCB o que são?”. Disponível em: <<http://www.ambicare.com>> 2005. Acesso em maio de 2011.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v.86, p.412-421, 2003.

AMBICARE – Documento técnico “PCB o que são?”. Disponível em: <<http://www.ambicare.com>> 2005. Acesso em março de 2011.

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Disponível em <<http://www.anvisa.org.br>>. Acesso em junho de 2011.

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 65 de 25 de fevereiro, 2003a. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/medicamentos/Glossario/glossario_v.htm>. Acesso em 22 de junho de 2011.

ARNOLD, D.L.; D'MELLO, J.P.F.; FREELEY, M. **Food Safety: Contaminants and Toxins**. Chapter 6, p.125-152. New York: CAB International, 2003.

BAKKER, M. I. et al. Dietary intake and risk evaluation of polybrominated diphenylethers in The Netherlands. **Mol. Nutr. Food Res**, v.52, p.204-216, 2008.

BARATA, T. S. **Caracterização do consumo de arroz no Brasil: Um estudo na Região Metropolitana de Porto Alegre**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BI, X., CHU, S., MENG, Q., & XU, X. Movement and retention of polychlorinated biphenyls in a paddy Field of WenTai area in China. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v.89, p.241-252, 2002.

BORDAJANDI, L. R.; MARTÍN, I.; ABAD, E.; RIVERA, J.; GONZÁLES, M. J. Organochlorine compounds (PCBs, PCDDs and PCDFs) in seafish and seafood from Spanish Atlantic Southwest Coast. **Chemosphere**, v.64, p.1450-1457, 2006.

BRASIL. Portaria Interministerial Nº 19, de 29 de janeiro de 1981. Disponível em: <http://www.hmLambiental.com.br/criterios/legislação/Interministerial/Portaria_Interministerial_MINTER_MME_MDIC_n%C2%BA_19,_de_29_de_janeiro_de_1981.pdf>. Acesso em: 12 de julho de 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 316, de 29 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=338>>. Acesso em: 12 de julho de 2011.

BURES, M.; PEKÁREK, V.; OCELKA, T. Thermochemical proprieties and relative stability of polychlorinated biphenyls. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.25, p.148-155, 2008.

CODEX ALIMENTARIUS METHOD VALIDATION, JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME. **Codex on Methods of Analysis and Sampling**, Budapeste, 2001.

COLBORN, T.; MEYERS, J.P.; DUMANOSKI, D. **Nuestro futuro robado**. Madrid, España: Ecoespaña Editorial, 1997.

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). **Acompanhamento as safra brasileira. Quarto Levantamento da Safra 2009-2010. 2010** Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3graos_09.12.pdf> Acesso em 11 de julho de 2011.

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). **Décimo Primeiro Levantamento de avaliação da safra 2010/2011.** 2011. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_08_09_11_44_03_boletim_julho-2011..pdf>. Acesso em 11 de julho de 2011.

COSTABEBER, I. **Resíduos organoclorados persistentes em grasa mamaria y su relación com los hábitos alimentarios:** repercusiones sanitárias. 1999. 315f. Tese de Doutorado em Ciencia y Tecnologia de los Alimentos) - Departamento de Bromatología y Tecnologia de los Alimentos, Facultad de Veterinária, Universidad de Córdoba, España, 1999.

COSTABEBER, I.; ANGULO, R.; JODRAL, M. Resíduos organoclorados em tecido adiposo mamario y su relación con el cáncer de mama. **Medicina**, Ribeirão Preto, v.33, p.506-514, 2000.

COSTABEBER, I. Resíduos de insecticidas organoclorados. Factor de riesgo para cáncer mamario. **Rev. Med. IMSS**, v.39, p.127-132, 2001.

COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Influence of alimentary habits, age and occupation on polychlorinated biphenyl levels in adipose tissue. **Food and Chemical Toxicology**, v.41, p.73-80, 2003a.

COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Aspectos toxicologicos de los bifenilos policlorados: una recopilación. **Bol. BCTA**, Campinas, v.37(Supl.), p.1-10, dez., 2003b.

COSTABEBER, I. et al. Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in meat and meat products from the state of Rio Grande do Sul, Brazil. **Food and Chemical Toxicology**, v.44, p.1-7, 2006.

CULLEN, A. C.; VORHEES, D. J.; ALTSHUL, L. M. Distribution of PCBs and organochlorine pesticides in umbilical cord and maternal serum. **Environment Science Technologies**, v.30, p.1581, 1996.

CUNHA, S. C.; LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKA, K.; FERNANDES, J. O.; BEATRIZ, M.; OLIVEIRA, P. P. Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives. **Journal of Separation Science**, v.30, p.620-632, 2007.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M. O. O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba/SP – Brasil, São Paulo, **Química Nova**, V. 26, nº 25, 678 – 686, 2003.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). **Cultivo do arroz irrigado no Brasil**, Embrapa Clima Temperado, 2005. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FONTESHTML/Arroz/ArrozIrigadoBrasil>>. Acesso em 09 de junho de 2011.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). **Feijão. 2007**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia4/AG01/arvore/AG01_74_1311200215104.html>. Acesso em 09 de junho de 2011.

ERDOGRUL, Ö. Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaras, Turkey. **Food Control**, v.18, p.866-871, 2007.

FALANDYSZ, J.; WYRZYKOWSKA, B.; WARZOCHA, J.; BARSKA, I.; GARBACIK-WESOLOWSKA, A.; SZEFER, P. Organochlorine pesticides and PCBs in perch *Perca fluviatilis* from the Odra/Oder river estuary, **Food Chemistry**, v. 27, p.17-23, 2004.

FOLHA DO PARANÁ. RFFSA é multada em R\$ 20 mil por vazamento de ascarel. 27/04/01. 2001.

FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANISATION OF THE UNITED NATIONS), **Economics and the International Year of Rice**. Italy, 2004b. Disponível em: <<http://www.rice2004.org>>. Acesso em 09 de junho de 2011.

FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANISATION OF THE UNITED NATIONS), **Rice is life**. Italy, 2004a. Disponível em: <<http://www.fao.org/rice2004>>. Acesso em 09 de junho de 2011.

FERREIRA, C. M.; WANDER, A. E. **Informações Econômicas**, v.35, n.11, p.36-46, 2005.

FERREIRA, C. M.; PINHEIRO, B. S.; SOUSA, I. S.; MORAIS, O. P. **Qualidade do arroz no Brasil: Evolução e Padronização**, Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, p.13, 2005.

GRASSI, P; FATTORE, E.; GENEROSO, C.; FANELLI, R.; ARVATI, M.; ZUCCATO, E. Polychlorophenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans

(PCDFs) in fruit and vegetables from an industrial area in northern Italy. **Chemosphere**, v.79, p.292-298, 2010.

HECK, M.C. et al. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil. **Food Chemistry**, v.102, p.288-294, 2007.

HILL, A. R. C.; REYNOLDS, S. L. **Analyst**. v.124, p.953-958, 1999.

HYÖTYLÄINEN, T. On-line coupling of extraction with gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.1186, p.39-50, 2008.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Maio 2011**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>>. Acesso em: 13 de junho de 2011.

INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL), **Orientações sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008, 2010.

IRGA (INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ) 2008. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br/index.php?principal=1&secao=997&id=4>>. Acesso em 11 de maio de 2011.

ISI OF KNOWLEDGE. Disponível em <http://www.isiknowledge.com>. Acesso 11 de maio de 2011.

ISO/IEC FDIS 17025, **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories**, 1999.

KACÁLKOVÁ, L. & TLUSTOS, P. The uptake of persistent organic pollutants by plants. **Central European Journal of Biology**, v.6, p.223-235, 2011.

KARCHER, S.C.; SMALL, M. J.; VANBRIESEN, J. M.; Statistical method to evaluate the occurrence of PCB transformation in river sediments with application to Hudson river data, **Environ. Sci. Technol.**, v.24, p.6760-6766, 2004.

KOESUKWIWAT, U.; SANGUANKAEW, K.; LEEPIPATPIBOON, N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v.626, p.10-20, 2010.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa, 62p, 2004.

LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKA, K.; YUN, S. J.; Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. **Journal of AOAC International**. v.88, p.630-638, 2005

LEHOTAY, S. J.; SON, K. A.; KWON, H.; KOESUKWIWAT, U.; FU, W.; MASTOVSKA, K.; HOH, E.; LEEPIPATPIBOON, N. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. **Journal Chromatography A**. v.1217, p. 2548-2560, 2010.

LUCENA, R.A et al. Breast câncer risk factors: PCB congêneres. *European Journal of Cancer Prevention*. v.10, p.117-119, 2001.

MAERVOET, J., et al. A reassessment of the nomenclature of polychlorinated biphenyl (PCB) metabolites. **Environmental Health Perspectives**. v.112, n.3, p.291-294, 2004.

MAJORS, R. E. QuEChERS – A New Sample Preparation Technique for Multiresidue Analysis Of Pesticides in Foods and Agriculture Samples (2007). Disponível em <http://chromatographyonline.findanalytichem.com/lcgc/article/articleDetail.jsp?id=429505>. Acesso em junho de 2011.

MARIN, S., VILLALBA, P., DIAZ-FERRERO, J., FONT, G., & YUSÀ, V. Congener profile, occurrence and estimated dietary of dioxins and dioxin-like PCBs in foods marketed in the Region of Valencia (Spain). **Chemosphere**, v.82, p.1253-126, 2011.

MARTINEZ MAGAÑA, M.P. Niveles de pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados em leches naturales y pasteurizadas. Estudio experimental del efecto de la temperatura sobre estos compuestos. Córdoba, 1994. 485p. **Tesis Doctoral** – Facultad de Veterinaria, Universidad de Córdoba, España, 1994.

MARTINEZ-VIDAL, J. L.; ARREBOLA-LIËBANAS, F. J.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, M. J.; GARRIDO-FRENICH, A.; FERNÁNDEZ-MORENO, J. L. Validation of a gás chromatography/triple quadrupole mass spectrometry based method for the quantification of pesticides in food commodities. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v.20, p.365-375, 2006.

MARTÍNEZ-GALERA, M.; GIL-GARCIA, M. D.; SANTIAGO, VALVERDE, R. Determination of photoirradiated high polar benzoylureas in tomato by HPLC with luminal chemiluminescence detection. **Talanta**. v.76, p.815, 2008.

MES, J., NEWSOME, W.H., CONACHER, H.B.S. Levels of specific polychlorinated biphenyls congeners in fatty foods from five Canadian cities between 1986 and 1988. **Food Additives and Contaminants**, v.8, p.351-361, 1991.

MOHR, S.; SCHWANZ, T.G.; WAGNER, R.; SOLDATELLI, L.; COSTABEBER, I.H. Determinação de bifenilos policlorados em soro de cordão umbilical através de extração por hidrólise ácida seguida de cromatografia a gás acoplada a um microdetector de captura de elétrons. **Química Nova**, v.34, p.444-449, 2011.

MONTAGUE, P. The history of PCBs when were health problems detected?, 2004
http://www.foxriverwatch.com/monsanto2a_pcb_pcb.html#2. Acesso em 05.04.2011.

NEPA/UNICAMP (Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação / Universidade Estadual de Campinas) **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO**, Versão II, 2ª ed., Campinas, SP., 2006.

O ESTADO DE SÃO PAULO. Furnas escondeu acidente em 87. 02/07/96. 1996a.

O ESTADO DE SÃO PAULO. Vazamento de óleo atinge favela do Rio. 02/07/96. 1996b.

O ESTADO DE SÃO PAULO. Bebê morre e família diz que causa foi Ascarel. 10/07/96. 1996c.

O ESTADO DE SÃO PAULO. Greenpeace acha substância proibida. 05/01/01. 2001

OMAYE, S.T. Food and Nutritional Toxicology. Boca Ranton: CRC Press, 319p, 2004.

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

PEREIRA, J. A. **A cultura do arroz no Brasil: subsídios para sua história**. Teresina: Embrapa Meio-Norte, p.10, 2002.

PEREIRA, M. S. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behavior and risk to man and biota. **Química Nova**. V.27, n.6, p.934-943, 2004.

PAUMGARTTEN, F.J.R.; CRUZ, C.M.; CHAHOUD, I.; PALAVINSKAS, R.; MATHAR, W. PCDDs, PCDFs. PCBs and other organochlorine compounds in human milk from Rio de Janeiro. **Environmental Research**, v.83, n.3, p. 293-297, 2000.

PINTO, G. M. F.; PINTO, F. J.; JARDIM, I. C. S. F. Extração com fluido Supercrítico. Matérias publicadas em 2006. <<http://www.chemkeys.com/bra/nov/materias2006.htm>> Acesso em: 10 de maio de 2011.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M, B.; ZANELLA, R. QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v.32, p.1620-1634, 2009.

PRIEGO-CAPOTE, F.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Analytical uses of ultrasound – I. Sample preparation. **Trends in analytical chemistry**, v.23, n.9, p. 644-651, 2004.

QIN, Y. Y. et al. Persistent organic pollutants in food items collected in Hong Kong. **Chemosphere**, v.82, p.1329-1336, 2011

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

ROBARDS, K. The determination of polychlorinated biphenyl residues: a reviews with special reference to foods. **Food Additives and Contaminants**, v.7, p. 143-174, 1990.

ROSS, G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.59, p.275-291, 2004.

SAFE, S. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry toxicology and mechanism of action. **CRC Critical Reviews of Toxicology**, v. 13, n. 4, p. 319-395, 1984.

SAITO, Y.; KODAMA, S.; MATSUNAGA, A.; YAMAMOTO, A. Multiresidue Determination of Pesticides in Agricultural Products by Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Large Volume Injection. **Journal of AOAC International**, v.87, p.1356-1367, 2004.

SAMMAN, N. et al. Composition of different bean varieties (*Phaseolus vulgaris*) of northwestern Argentina (region NOA): cultivation zone influence. **Journal of Agriculture of Food Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2685-2689, 1999.

SANTOS, J. S.; Xavier, A. A.; Ries E. F.; Costabeber, I.; Emanuelli, T. Assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in cheese from Rio Grande do Sul, Brazil. **Chemosphere**, v.65, p.1544-1550, 2006.

SCHWANZ, T. G., MOHR, S.; ZANATTA, N.; COSTABEBER, I. H. Residues of PCBs in corn and cornflour from Rio Grande do Sul state, Brazil. **Chemosphere**, in press, 2011

SIERRA, I.; VALERA, J. L.; MARINA, M. L.; LABORDA, F. Study of the biodegradation process of polychlorinated biphenyls in liquid medium and soil by a new isolated aerobic bacterium (*Janibacter* sp.), Spain, **Chemosphere**, V. 53, 609 – 618, 2003.

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

SILVA, F. C. **Desenvolvimento para análises de agrotóxicos organofosforados e organoclorados em água e solo utilizando as técnicas de extração MEFS, EFS e análises por CG/DNF, CG/DSM**. 2002. 248 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

SHIMELIS, O.; YANG, Y.; STERNERSON, K.; KANERO, T.; YE, M. Evaluation of a solid-phase extraction dual-layer carbon/primary secondary amine for clean-up of fatty acid matrix components from food extracts in multiresidue pesticide analysis. **J. Chromatography A**, v.1165, p. 18-25, 2007.

SIDHU, K.S. Health benefits and potential risks related to consumption of fish or fish oil. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.38, n.3, p. 336-344, 2003.

SMITH, A. G.; GANGOLLI, S. D. Organochlorine chemicals in seafood: occurrence and health concerns. **Food and Chemical Toxicology**, v.40, n.6, p. 767-779, 2002

SPISSO, B. F.; NOBREGA, A. W.; MARQUES, M. A. S. Resíduos e contaminantes químicos em alimentos de origem animal no Brasil: histórico, legislação e atuação da vigilância sanitária e demais sistemas regulatórios. **Ciência e Saúde Coletiva**, v.14, p. 2091, 2009.

STORELLI, M. M.; GIACOMINELLI-STUFFLER, R.; D'ADDABBO, R.; MARCOTRIGIANO, G. O. Health risk of coplanar polychlorinated biphenyl congeners in

edible fish from the Mediterranean Sea. **Journal of Food Protection**, v.66, n.11, p.2176-2179, 2003

TANABE, S. PCB problems in the future: foresight from current knowledge. **Environmental Pollution**, v.50, p.5-28, 1988.

TÖRNKVIST, A.; GLYNN, A.; AUNE, M.; DARNERUD, P. O.; ANKARBERG, E. H. PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in Swedish market basket from 2005 – Levels and dietary estimations. **Chemosphere**, v.83, p.193-1999, 2011.

UENO, E.; OSHIMA, H., SAITO, I., MATSUMOTO, H., YOSHIMURA, Y.; NAKAZAWA, H. Multiresidue Analysis of Pesticides in vegetables and fruits by Gas Chromatography/Mass Spectrometry after Gel Permeation Chromatography and graphitized carbon column cleanup. **Journal of AOAC International**, v.87, p.1003-1015, 2004.

VIEIRA, C.; PAULA JÚNIOR, I. J.; BORÉM, A. **Feijão**. 2ª edição. Viçosa, MG: UFV, 2006.

VOORSPOELS, S.; COVACI, A.; NEELS, H. Dietary PCB intake in Belgium. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.25, p.179-182, 2008.

WANDER, A. E. Custos e @gronegócios *on line*. v.2, p.1-14, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls** (Environmental health criteria; 140), 2nd.ed. Geneva: World Health Organization, 682p, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects**. (Concise International Chemical Assessment Document 55). Geneva: World Health Organization, 2003. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad55.htm>>. Acesso em: 13 de junho de 2003.

ZHANG, J.; CHEN, J., NI, Y.; ZHANG, Q.; ZHAO, L. Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in retail foods and an assessment of dietary intake for local population of Shenzhen in China. **Environmental International**, v.34, p.799-803, 2008.

ZOHAIR, A.; SALIM, A.; SOYIBO, A. A.; BECK, A. J. Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. **Chemosphere**, v.63, p.541-553, 2006.

ZUCCATO, E. et al. PCB concentrations in some foods from four European countries. **Food and Chemical Toxicology**, v.46, p.1062-1067, 2008.