

OCORRÊNCIA DE DIFENIL ÉTERES POLIBROMADOS EM MEXILHÕES *PERNA PERNA* DA BAÍA DE GUANABARA

Aluno: Danilo Santos de Almeida

Orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Co-orientadora: Ináí Martins Ribeiro de Andrade Brüning

Introdução:

Os éteres difenílicos polibromados são usados como retardantes de chamas em equipamentos eletrônicos, plásticos, tecidos, materiais de construção, carpetes veículos, aviões e etc. Os problemas ambientais passaram a ter uma importância fundamental a partir dos anos 60, época em que se tornou notória a consciência de certos grupos para as questões globais do planeta. Esses problemas podem ser observados pelo crescimento populacional, deterioração da qualidade da água potável, aumento da produção de rejeitos tóxicos e radioativos, perda de biodiversidade, esgotamento de recursos energéticos, mudanças climáticas e aquecimento global, erosão dos solos agrícolas, desastres naturais, aumento progressivo da ocorrência de muitas doenças degenerativas tais como cânceres e distúrbios hormonais. (BAIRD, 2002; BRAGA, B. et al., 2002).

Nas últimas décadas muitos produtos químicos sintéticos foram criados para melhorar a qualidade das nossas vidas. A utilização de retardadores de chama, orgânicos ou inorgânicos é um exemplo. Esses produtos nos têm oferecido um bom nível de segurança domiciliar e industrial no que diz respeito ao fator inflamabilidade. Os retardadores de chama bromados – BFRs (Brominated Flame-Retardants) são os mais baratos (RAHMAN et al, 2001). Existem outras substâncias que podem ser usadas como retardadoras de chama. Outras alternativas de substâncias retardadoras de chama são alguns compostos fosforados ou metálicos, porém, estas são mais onerosas e interferem muito nos processos de fabricação (DE WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Os retardadores de chama podem estar simplesmente adicionados ou ligados às estruturas poliméricas. Quando ligados são incorporados à matriz polimérica através de ligações covalentes. Quando adicionados ficam simplesmente dissolvidos no polímero.

Os retardadores de chama bromados são voláteis e principalmente os dissolvidos tendem a desprender-se, por ação do tempo, da luz e do calor ou podem ser removidos por produtos de limpeza ou abrasivos, assim, gradualmente a função retardante de chama diminui e eles são lançados ao meio ambiente (RAHMAN et al, 2001; TANABE, 2004).

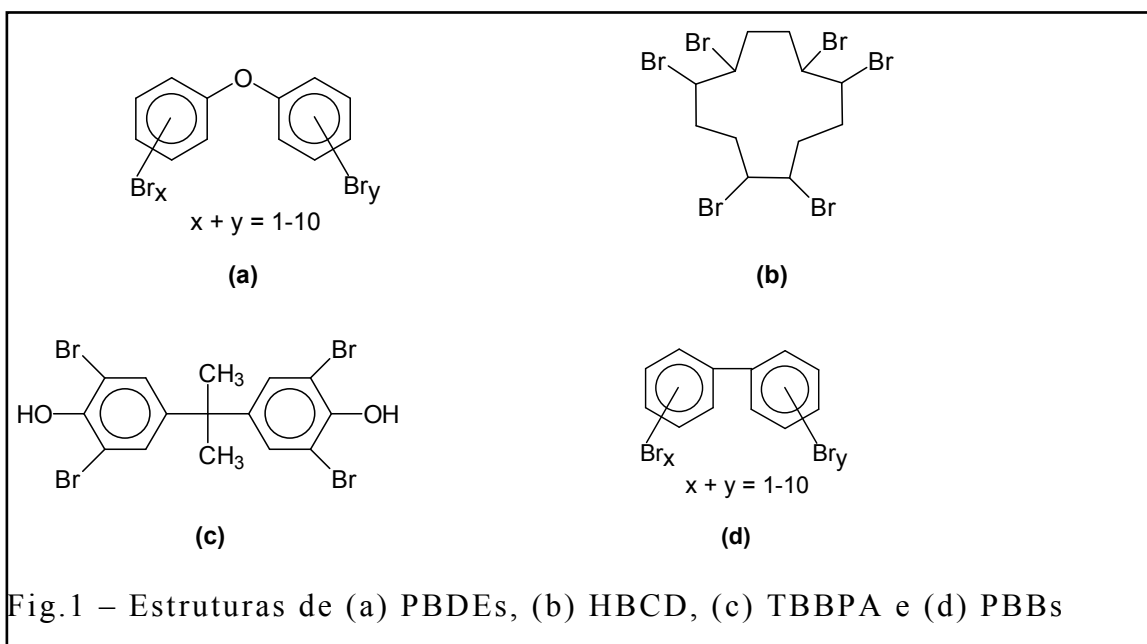
Compostos de maior peso molecular e processos de ligação dos retardantes de chama aos polímeros têm sido preferidos, conduzindo a um aumento da sua capacidade de permanência no polímero, e conseqüentes melhora da capacidade de retardar chamas e diminuição do desprendimento para o ambiente (DE WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Retardadores de chama bromados – BFRs (Brominated Flame-Retardants) refere-se um grupo de compostos bastante diverso, porém o mecanismo de retardamento de chama é basicamente o mesmo: Ao serem aquecidos eles se decompõem antes da matriz polimérica prevenindo a formação de gases inflamáveis. Os retardantes de chama que contêm halogênios agem, principalmente, interferindo no mecanismo de formação de radicais orgânicos que ocorrem

na fase gasosa durante a combustão. Radicais OH e H, de alta energia, formados durante a combustão são removidos pelo bromo liberado pelo retardante de chama (RAHMAN et al, 2001; TANABE, 2004).

A estabilidade térmica do retardador de chama em relação à estabilidade térmica do polímero é um fator determinante na escolha do retardador de chama. Ele deve se decompor a aproximadamente 50°C abaixo da temperatura de decomposição do polímero hospedeiro. A maioria dos compostos organobromados tem esta característica térmica. Brometos alifáticos costumam ter menores estabilidades térmicas que os aromáticos. Brometos aromáticos têm sido extensivamente usados como retardadores de chama, por isso eles estão espalhados e tem sido encontrado em todo mundo contaminando ar, água e solo, atingindo até áreas remotas (DE WIT, 2002; RAHMAN et al., 2001).

Os retardadores de chama bromados – BFRs (Brominated Flame-Retardants) dissolvidos ou quimicamente ligados mais comuns são PBDEs – difenil éteres polibromados (polybrominated diphenyl ethers), HBCD – hexabromociclododecano, TBBPA – tetrabromobisfenol A, e PBBs – bifenilas polibromadas cujas estruturas estão mostradas na figura 1.



O padrão de distribuição ambiental, e a toxicidade desses BFRs tem mostrado semelhanças com PCBs – bifenilas policloradas (polychlorinated biphenyls) e DDT – para-diclorodifeniltricloroetano (DE WIT, 2002). Figura 2.

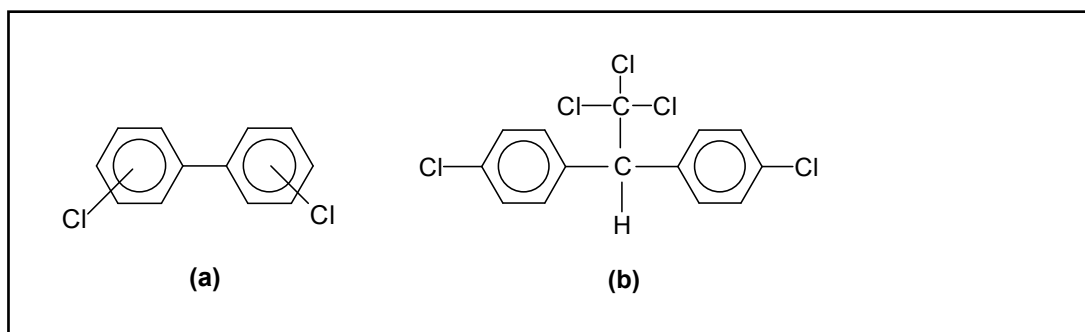


Fig. 2 – Estruturas de (a) PCBs e (b) DDT

Dentre os diversos retardadores de chama bromados citados anteriormente, os PBDEs chamam a atenção porque têm sido crescentemente usados nas últimas décadas e concentrações crescentes detectadas, em níveis significativos, no ar, na água, nos sedimentos, nos peixes, nos mamíferos marinhos e terrestres, incluindo-se aí os humanos, (COVACI et al, 2003; HITES, 2004; IKONOMOU et al, 2002; MALQUIST et al, 2003; McDONALD, 2002; TANABE, 2004; WIT, 2002) e nas mais variadas regiões do planeta inclusive as mais remotas (ALLCHIN et al, 1999; McDONALD, 2002).

São possíveis, teoricamente, 209 PBDEs congêneres, dentre eles o número de isômeros: mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- e decabromodifenil éteres são 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12, 3 e 1, respectivamente.

Comercialmente os PBDEs são produzidos, na maioria das vezes, através da bromação do difeniléter na presença de um catalisador dando origem a uma mistura deles. A maioria dessas misturas comerciais contém principalmente penta-(PeBDE), octa-(OBDE) e decabromodifenil éteres (DeBDE). PBDEs disponíveis comercialmente são misturas estáveis com pontos de ebulição entre 310°C e 425°C (RAHMAN et al, 2001; DE BOER ET AL, 2002).

Os PBDEs possuem resistência a ácidos, a bases, a compostos oxidantes ou redutores, ao calor e a luz, donde deriva sua persistência ao meio ambiente (RAHMAN et al, 2001). Estudos fotoquímicos mostraram que quando são degradados pela luz são gerados produtos da perda sucessiva de átomos de bromo (SÁNCHEZ-PRADO, 2005; WIT, 2002).

PBDEs são hidrofóbicos e lipofílicos, por isso, nos ambientes aquáticos são facilmente adsorvidos nos sedimentos e material particulado. Quando são ingeridos pelos diversos organismos acumulam-se principalmente nos tecidos adiposos (WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Além das semelhanças estruturais com PCBs e DDT (figura 2) também são observadas semelhanças estruturais com os hormônios tireoidianos 3,3',5,5' – tetraiodo-L-tironina ou (T₄ ou tiroxina) e seu congênere 3,3',5 – triiodotironina (T₃), Figura 3, portanto, são considerados interferentes endócrinos potenciais em relação a tireóide além de potenciais produtores de outros efeitos nocivos aos organismos vivos como o câncer, déficit no desenvolvimento neurológico (McDONALD, 2002; RAHMAN et al, 2001; WIT, 2002).

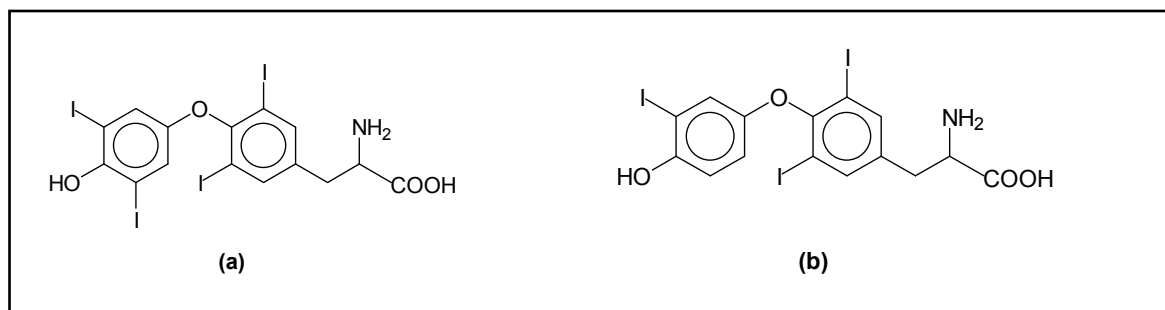


Fig. 3 – Estruturas de (a) T₄ e (b) T₃, hormônios da tireóide.

Os usos mais intensivos dos PBDEs (principalmente pentaBDE, octaBDE e decaBDE) são placas de circuitos impressos, coberturas de plástico dos televisores, componentes (como os

conectores) e nos eletrodomésticos de cozinha. Sua liberação para o ambiente se dá como resíduo no processo de fabricação, na deposição dos resíduos sólidos em aterros e no processo de reciclagem dos plásticos componentes dos equipamentos (WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Uma vez no ambiente, podem atingir a cadeia alimentar, onde se concentram. Já são detectados em peixes de várias regiões do planeta. A ingestão de peixe é um meio de transferência para os mamíferos e as aves (WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Determinações de PBDEs em vários peixes e outros organismos marinhos demonstram que as concentrações são maiores que as encontradas nos organismos terrestres (HAGLUNG et al., 1997).

Amostras de sedimentos, peixes e moluscos de vários rios e estuários no Reino Unido foram analisadas e encontraram-se altas concentrações de PBDEs nos locais próximos de uma indústria produtora e, particularmente nos fígados dos peixes os níveis eram dos mais elevados dos que já se tinham encontrado (ALLCHIN et al, 1999).

Num outro trabalho sobre níveis de PBDEs em organismos marinhos foram analisados animais do Mar do Norte representativos de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar (BOON et al., 2002). Verificou-se neste estudo que ao longo da cadeia alimentar o aumento mais notável nos níveis dos congêneres dos PBDEs determinados ocorreu do peixe predatório para os mamíferos marinhos.

Outros trabalhos usando a biota aquática foram realizados (TITTLEMIER et al., 2004; LAW et al., 2005) incluindo um monitoramento global usando um peixe (“*Skipjack tuna*”), como bioindicador (UENO et al., 2004). Neste trabalho foram encontrados PBDEs em quase todas as amostras indicando como estes compostos estão difundidos no ambiente marinho. Os valores variam de <0,1 à 53 ng/g de lipídio. Concluíram que os PBDEs têm uma grande potencialidade para causar poluição global, como aconteceu com os PCBs.

Num trabalho sobre contaminação por estes compostos em sedimentos costeiros da Espanha foram detectados PBDEs em todas as amostras, demonstrando a disseminação em ambientes costeiros (ELJARRAT et al., 2005). A concentração total de PBDEs variou de 2,7 a 134 ng/g (peso seco). Concentrações totais de PBDEs variando entre 0,4 a 0,6 µg/kg (peso seco) foram encontrados em sedimentos superficiais em vários locais da costa da Holanda (KLAMER et al., 2005). Em outro trabalho (ZEGERS et al., 2003) também foram avaliados os níveis de concentração desses poluentes em cores de sedimentos coletados no Drammenfjord (Noruega), Na costa da Holanda e no Lake Woserin (Lago de água doce na Alemanha). Correlacionaram-se as concentrações com o tempo e a profundidade dos sedimentos: a contaminação de PBDEs diminui com a profundidade e aparece pela primeira vez naquela correspondente à década de 70.

Por sua vez a Baía de Guanabara, é um sistema aquático impactado por contaminantes orgânicos e inorgânicos por ser um receptor de esgoto doméstico e de rejeito do segundo maior parque industrial do Brasil que se localiza no seu entorno.

O presente estudo visa suprir a carência de informação a respeito desses compostos na Baía de Guanabara e alertar para a ocorrência desses interferentes endócrinos (tireoidianos) em nosso ambiente.

Objetivo:

Identificar, quantificar, e determinar a distribuição de PBDEs em mexilhões *Perna perna* da Baía de Guanabara.

Metodologia:

1. Tratamento das Amostras:

As amostras foram tratadas de acordo com recomendações da FAO (FAO/SIDA, 1983). Os mexilhões foram coletados e armazenados em recipiente térmico contendo gelo. No laboratório eles foram transferidos para o freezer (-18°C). Foram selecionados três grupos de dez indivíduos com tamanhos semelhantes, variando de 4 a 6 cm. Cada grupo compõe uma subamostra das estações estudadas.

O tecido dos mexilhões foi separado das valvas e foi retirado o bisso e as amostras de tecidos congelados foram conduzidas a um liofilizador onde permaneceram por 48 h.

O material liofilizado, foi triturado e homogeneizado em um grau de porcelana e então congelados em temperaturas inferiores a -10°C até o momento da análise.

2. Extração das amostras:

Os extratos foram obtidos conforme descrito por De Boer (De Boer et al, 2001). Pesou-se uma quantidade de amostra contendo cerca 40mg de lipídios (0,2500g), para dentro de um cilindro graduado. Acrescenta-se 30ml de acetona, liga-se o Ultra Turrax em 14000 rpm por 30s. Acrescenta-se 30 ml de hexano liga-se o Ultra Turrax em 14000 rpm por 30s. Acrescenta-se 20 ml de solução saturada de cloreto de sódio preparada com água ultra pura (MILLI Q) liga-se o Ultra Turrax em 20000 rpm durante 60s, deixa-se decantar (De Boer et al, 2001). Transfere-se o máximo da fase orgânica sobrenadante do cilindro para um becher tarado. Evapora-se o solvente em banho maria (aproximadamente 60°C) seca-se em estufa a 75/85 °C 48h e até peso constante pra determinação gravimétrica de lipídios, o extrato é conduzido para o clean-up e determinação dos PBDEs por cromatografia gasosa.

3. Clean-up

Procedeu-se com Allchin (Allchin et. al., 1999). 3g de alumina, 5% desativada com água ultrapura numa coluna de vidro de 1,5mm. São recolhidos os 4 primeiros ml eluídos com n-hexano. O n-hexano é evaporado em fluxo de nitrogênio e acrescenta-se 1ml de isoctano. Essa solução contendo os PBDEs encaminhada para análise por CG.

4. Analise Cromatografica.

Coluna: capilar DB-5 50m x 0,25 mm ID x 0,25 µm

Injetor: 270°C, detector:300°C (captura de elétrons - ECD ⁶³Ni)

Programação de temperatura:

Temperatura inicial 110°C isotérmica durante 1,90 min programada de 110°C a 180°C, velocidade de 15°C/min, a seguir de 180°C a 285°C a velocidade de 1,80 °C/min.

Gás de arraste: N₂ 1,28cm³/min

Gás complementar 31,7cm³/min.

Volume de injeção: 3 µL

Foram injetados:

1) solução do padrão de PBDE contendo 10ng/ml de cada um dos seguintes compostos:

2,4,4'-tribromodifenil éter BDE-28;
2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-47;
2,3',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-66;
2,2',3,4,4'-pentabromodifenil éter BDE-85;
2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter BDE-99;
2,2',4,4',6-5-pentabromodifenil éter BDE-100;
2,2',3,4,4',5'-hexabromodifenil éter BDE-138;
2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter BDE-153;
2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter BDE-154

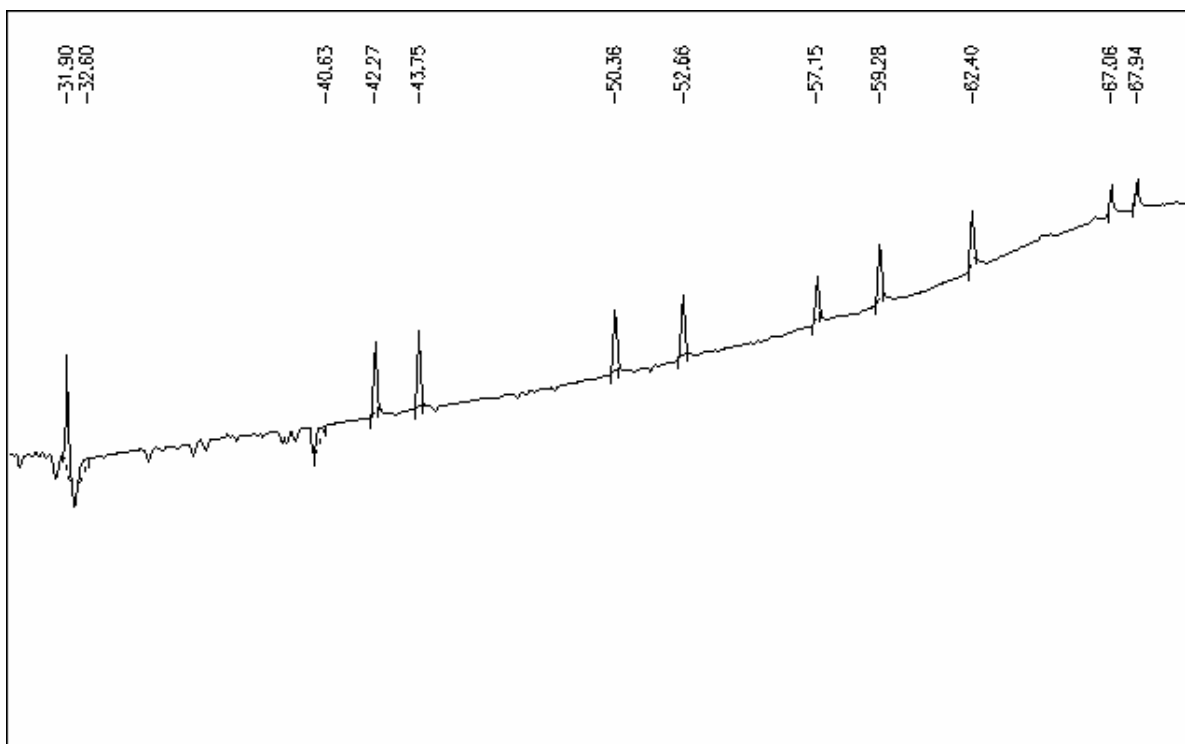
2) Extrato da amostra de mexilhão da estação de Jurujuba

Todo o material que teve contato direto com a amostra foi previamente descontaminado em mufla a 450° por 24h. O material metálico e a vidraria volumétrica aferida foram descontaminados com etanol, lavados com detergentes (Extran® 5%/24h) rinçados com água ultrapura (MILLI Q®).

Resultados e conclusões:

Através da cromatografia gasosa de capturas de elétrons, partindo de uma solução padrão podemos teoricamente identificar a substância.

Injetando uma solução padrão com as substâncias que desejamos encontrar o cromatograma indicará nos picos mostrados abaixo os tempos de retenção de cada tipo de PBDE assim podendo fazer uma comparação com o cromatograma de uma amostra de mexilhão.

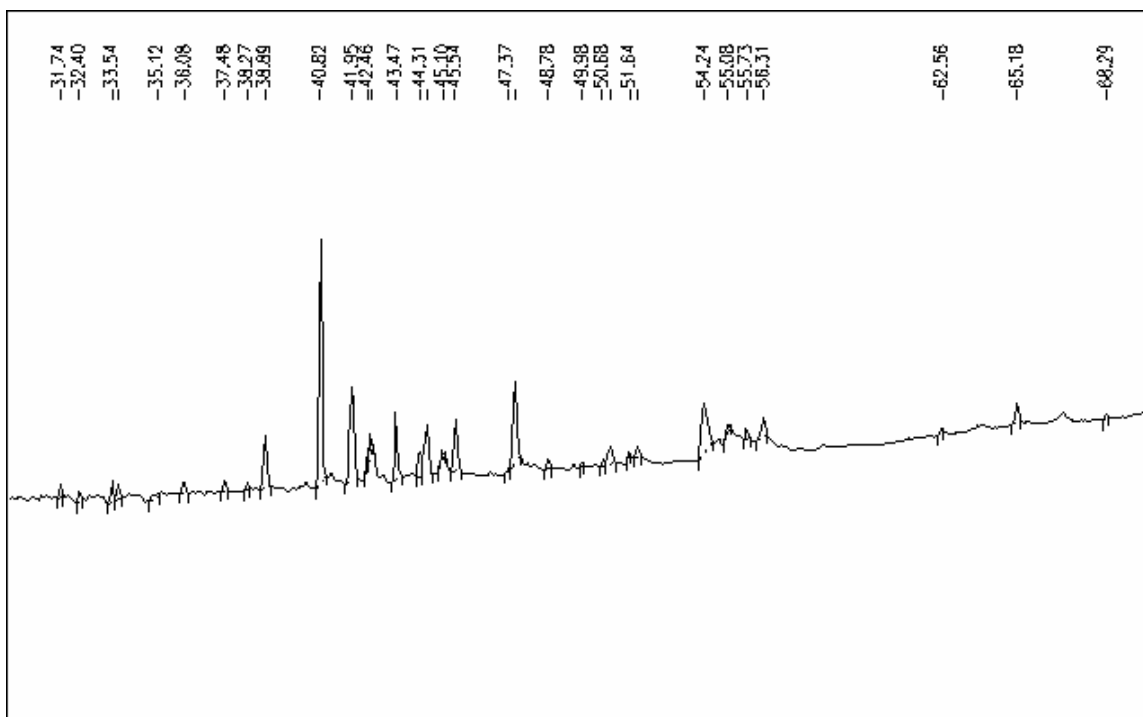


Cromatograma da solução padrão com nove PBDEs

No cromatograma acima da solução padrão aparecem 10 picos e alguns ruídos, então o último pico é descartado, não sendo um PBDE e sim uma sujeira existente na coluna.

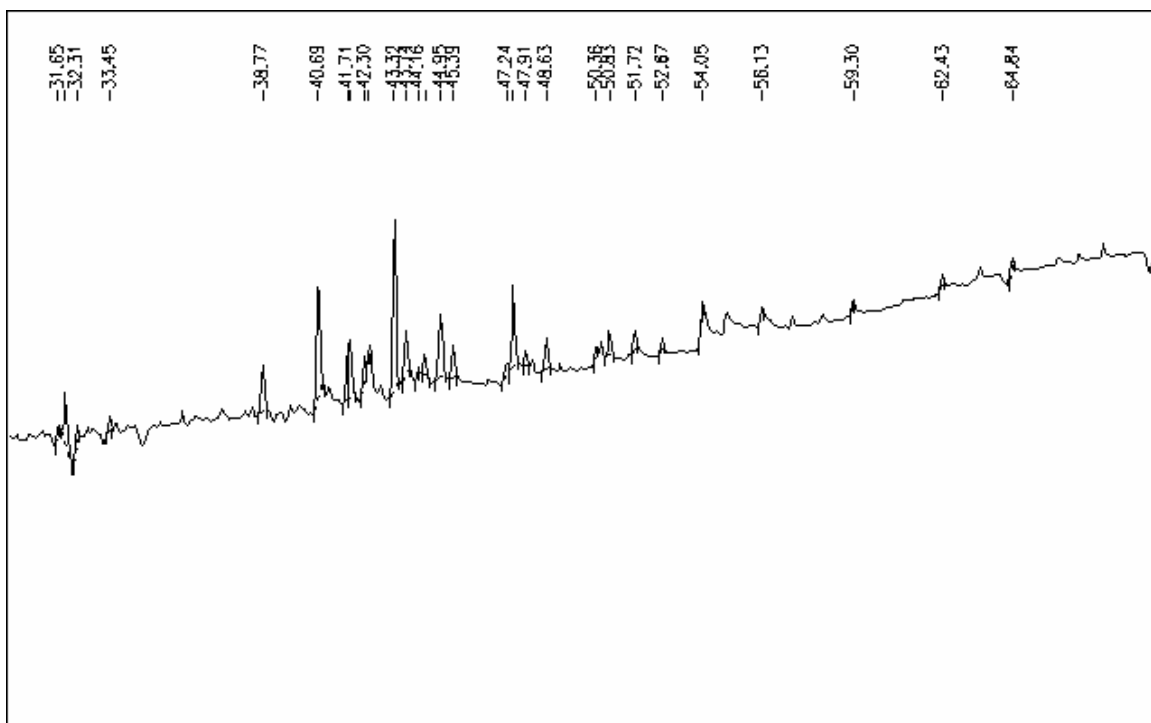
Os PBDEs existentes no padrão são esses abaixo com seus respectivos tempos de retenção:

- P1 - 2,4,4'-tribromodifenil éter BDE-28; em 31,90 minutos
- P2 - 2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-47; em 42,27 minutos
- P3 - 2,3',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-66; em 43,75 minutos
- P6 - 2,2',4,4',6-5-pentabromodifenil éter BDE-100; em 57,15 minutos
- P5 - 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter BDE-99; em 52,66 minutos
- P4 - 2,2',3,4,4'-pentabromodifenil éter BDE-85; em 50,36 minutos
- P9 - 2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter BDE-154; em 67,06 minutos
- P8 - 2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter BDE-153; em 62,40 minutos
- P7 - 2,2',3,4,4',5'-hexabromodifenil éter BDE-138; em 59,28 minutos



Cromatograma de um ponto da baía de Guanabara:

Este cromatograma é de uma amostra de mexilhão de certo ponto da baía de Guanabara. Teoricamente os PBDEs devem sair no mesmo tempo de retenção do padrão ou bem próximos com pequenas variações. Mas também quando não há a substancia desejada, ou a quantidade é muito pequena ao ponto do aparelho não detectar, e elas podendo ser influenciadas por substancias que saem no mesmo tempo, então uma forma de confirmar realmente onde estão os BDEs é injetando uma parte do padrão junto com a amostra que foi o caso do cromatograma a seguir.



Cromatograma da amostra do ponto da baía de Guanabara com a solução padrão

Neste cromatograma foi injetada a amostra com a solução padrão, comparando com o cromatograma da solução sem o padrão. Alguns picos aumentam, assim podendo concluir que se estão numa faixa próxima do tempo de retenção da solução padrão (primeiro cromatograma) são identificados os supostos BDEs. Que nesse caso tem uma pequena variação em seus tempos de retenção.

- P1 cresce em 31,91 min,
- P2 cresce em 42,30 min,
- P3 cresce em 43,74 min,
- P6 cresce em 57,17 min,
- P5 cresce em 52,67 min,
- P4 cresce em 50,36 min,
- P9 cresce em 67,14 min,
- P8 cresce em 62,43 min,
- P7 cresce em 59,30 min,

	Solução padrão	Amostra com padrão
P1	31,90	31,91
P2	42,27	42,30
P3	43,75	43,74

P4	50,36	50,36
P5	52,66	52,67
P6	57,15	57,17
P7	59,28	59,30
P8	62,40	62,43
P9	67,06	67,14

Podendo assim concluir que alguns PBDEs não encontram-se na amostra ou a quantidade é tão pequena que a sensibilidade do aparelho não detecta a presença dessas substâncias. Teoricamente indicado os possíveis tempos de retenção os cromatogramas são encaminhados para a espectrometria de massa, para a identificação concreta da substância encontrada e também por poder sair mais de uma substância no mesmo tempo de retenção.

Bibliografia:

ALLCHIN, C. R.; LAW, R. J.; MORRIS, S. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in UK. *Environmental Pollution*, v. 105, p.197 - 207, 1999.

DE BOER, J.; ALLCHIN, C.; LAW, R.; ZEGERS, B; BOON, J. P. Methods for analysis of polybrominated diphenylethers in sediment and biota. *Trends in analytical chemistry*, v.20, p.591 - 599, 2001.

FAO/SIDA. Manual de Métodos de Investigación del Medio Ambiente Acuatico. Parte 9. Análisis de presencia de metales y organoclorados en los peces. FAO, Doc.Téc>PEsca, v.212 p.1-35, 1983.

MC.DONALD, T.A. A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere*, v.46, p.745-755, 2002.

TANABE, S. PBDEs, an emerging group of persistent pollutants (Editorial). *Marine Pollution Bulletin*, v49, p.369-370, 2004.

ASHIZUKA, Y.; NAKAGAWA, R.; TOBIISHI, K.; HORI, T.; IIDA, T. Determination of Polybrominated diphenyl Ethers and Polybrominated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in Marine Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.53, p.3807 - 3813, 2005.

BAIRD, C. Química Ambiental. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luis Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BOON, J. P.; LEWIS, W. E.; TJOEN - A - CHOY, M.R.; ALLCHIN, C. R.; LAW, R. J.; DE BOER, J. Levels of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants in Animals Representing Different Trophic Levels of the North Sea Food Web. *Science Total Environment*, v.36, p.4025 - 4032, 2002.

BRAGA, B. et al. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

COVACI, A.; VOORSPOELS, S.; DE BOER, J. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review. *Environment International*, v.29, p.735 – 756, 2003.

COX, P.; EFTHYMIOU, P. Directive 2003/11/ec of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003. *Official Journal of the European Union*, OJ L42, 45 – 46.

DE BOER, J.; COFINO, W. P. First world-wide interlaboratory study on Polybrominated diphenylethers (PBDEs). *Chemosphere*, v.46, p.625 – 633, 2002.

DE WIT, C. A. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, v.46, p.583 – 624, 2002.

ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, v.22, p.655 – 665, 2003.

GODOY, J. M.; MENDONÇA, A. H.; SACHET, I. Análise de U-238 e Pb-210 em amostras ambientais por espectrometria gama de baixa energia. *Química Nova*, v.10, n° 3, p.180 – 184, 1987.

HANGLUNG, P. S.; ZOOR, D. R.; BUSER, H. R.; HU, H. Identification and quantification of polybrominated diphenylethers and methoxy-polybrominated diphenylethers in the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*. v.31, p.3281 – 3287, 1997.

HITES, R. A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in people: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environmental Science & Technology*. v.38, p.945 – 956, 2004.

IKONOMOU, M. G.; RAYNE, S.; ADDISON, R. F. Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. *Environmental Science & Technology*. v.36, p.1886 – 1892, 2002.

KARLSSON, M.; JULANDER, A.; VAN BAVEL B.; LINDSTRÖM, G. Solid-Phase Extraction of Polybrominated Diphenyl Ethers in Human Plasma – Comparison with an Open Column Extraction Method. *Chromatographia*. v.61, p.67 – 73, 2005.

KLEMER, H. J. C.; LEONARDS, P. E. G.; LAMOREE, M. H.; VILLERIUS, L. A. AKERMAN, J. E.; BAKKER, J. F. A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments. *Chemosphere*, v.58, p.1579 – 1587, 2005.

KORYTÁR, P.; COVACI, A.; DE BOER, J.; GELBIN, A.; BRINKMAN, U. A. T. Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary. *Journal of Chromatography A*. v.1065, p.239 – 249, 2005.

LAW, R. J.; ALLCHIN, C. R.; MEAD, L. K. Brominated diphenylethers in blubber of twelve species of marine mammals stranded in the UK. *Marine Pollution Bulletin*, v.50, p.344 – 359, 2005.

MALMQUIST, C.; BLINDLER, R.; RENBERG, I. Time trends of Selected Persistent Organic Pollutants in Lake Sediments from Greenland. *Environmental Science & Technology*, v.37, No.19, p.4319 – 4324, 2003.

PEPICH, B. V.; PRAKASH, B.; DOMINO, M. M.; DATTILIO, T. A. Development of U.S. EPA Method 527 for the Analysis of selected Pesticides and Flame Retardants in the UCMR Survey. *Environment Science & Technology*, v.39, p.4996 – 5004, 2005.

RAHMAN, F.; LANGFORD, K. H.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants (Review). *Science Total Environment*, v.275, p.1 – 17, 2001.

REGRAS Ambientais afetam o Comercio Exterior. *Revista Abinee*, v.33,out.2005.Disponível em:<<http://www.abinee.org.br/informac/revista/33d.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2005.

SAITO, K.; SJÖDIN, A.; SANDAU, C. D.; DAVIS, M. D.; NAKAZAWA, H.; MATSUKI, Y.; PATTERSON JUNIOR, D. G. Development of a accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis. *Chemosphere*, v.57, p.373 – 381, 2004.

SÁNCHEZ-PRADO, L.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; LORES, M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; CELA, R. Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDES) technical mixture by solid phase microextraction (SPME). *Chemosphere*, v.60, p.922 – 928, 2005.

SJÖDIN, A.; McGAHEE E. E.; FOCANT, J. F.; JONES, R.S.; LAPEZA, C. R.; ZHANG, Y.; PATTERSON JUNIOR, D. G. Semiautomated High-Throughput Extration and Cleanup Method for the Measurement of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polybrominated and Polichlorinated Biphenyls in Breast Milk. *Analytical Chemistry*, v.76, p.4508 – 4514, 2004a.

SJÖDIN, A.; JONES, R.S.; LAPEZA, C. R.; FOCANT, J. F.; McGAHEE E. E.; PATTERSON JUNIOR, D. G. Semiautomated High-Throughput Extration and Cleanup Method for the Measurement of Polybrominated Diphenyl Ethers, Polybrominated Biphenyls, and Polichlorinated Biphenyls in Human Serum. *Analytical Chemistry*, v.76, p.1921 – 1927, 2004b.

TITTELMIER, S. A.; FORSYTH, D.; BREAKELL, K.; VERIGIN, V.; RYAN, J. J.; HAYWARD, S. Polybrominated Diphenyl Ethers in retail fish and shellfish samples purchased from Canadian markets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p.7740 – 7745, 2004.

ZEGERS, B. N.; LEWIS, W. E.; BOOIJ, K.; SMITTENBERG, R. H.; DE BOER, J.; BOON, J. P. Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environment Science & Technology*, v.37, p.3803 – 3807, 2003.

ZHU, L. Y.; HITES, R. A. Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Environmental Standard Reference Materials. *Analytical Chemistry*, v.75, p.6696 – 6700, 2003.