Caio Augusto Magalhães

PCBs e Pesticidas Organoclorados em tecidos de peixes da Baixada de Santos, São Paulo

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica

Orientadora:
Profa. Dra. Rosalinda Carmela Montone

São Paulo
2005

Universidade da São Paulo
Instituto Oceanográfico

PCBs e Pesticidas Organoclorados em tecidos de peixes da Baixada Santista, São Paulo

Caio Augusto Magalhães

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica.

Julgada em 02 / 02 / 2006

Jorge Moreira Vaz	**Aprovado**
Prof. Dr.	**Conceito**
Lucy Satiko hashimoto Soares	**Aprovado**
Profa. Dra.	**Conceito**
Rosalinda Carmela Montone	**Aprovado**
Profa. Dra.	**Conceito**

Dedico aos meus pais,

irmãs e à Pati.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Rosa por ter me aceitado em sua equipe.

À Satie, pela paciência, aprendizagem e ajuda dada.

Ao Rolf e à Márcia, pelos ensinamentos, cervejas e risadas.

Ao Lourival, pela companhia e ajuda nas longas horas no laboratório.

Aos colegas do LAB-QOM: César, Ana Cecília, Jú, Mariana, Silvio, Simone, Maurício, Denis, Carolzinha, Caio e Verinha.

Aos meus pais, por me darem o suporte nos momentos mais difíceis e pagarem meu plano de saúde, porque com a mixaria que recebo de bolsa não consigo nem comer no Bandejão direito... Ninguém aí de cima tem vergonha de pagar tão pouco, não?

Às minhas irmãs, Andréa e Paula por darem sempre uma força.

À querida Pati, por todo carinho, atenção e paciência durante este período.

Aos meus colegas de IO, Maria Regina, Cris, Keyi, Thaís, Carol e outros.

À galera da FFLCH, que me levou nas costas por algum tempo, valeu!

Ao Massari, que tanto enchi o saco, indo ao laboratório dele três vezes por dia. Ao Iélou, que também me acompanha desde épocas remotas. Estamos os três aqui.... e fomos os três para Antártica na mesma época ... nem se tivéssemos combinado!

“Qualquer caminho é apenas um caminho e não constitui insulto algum, para si mesmo ou para os outros, abandoná-lo quando assim ordena seu coração (...). Olhe cada caminho com cuidado e atenção. Tente-o quantas vezes julgar necessário...
Então faça a si mesmo e apenas a si mesmo uma pergunta: Possui este caminho um coração? Em caso afirmativo o caminho é bom. Caso contrário, esse caminho não possui importância alguma.”.

(Carlos Castañeda, A erva do Diabo)

Resumo

A região da Baixada Santista sofre por décadas com problemas de poluição industrial e esgotos. Este trabalho visou determinar a ocorrência de PCBs e pesticidas organoclorados em peixes da região da Baixada Santista. Foram feitas coletas de peixes das espécies *Paralonchurus brasiliensis*, *Trichiurs lepturus e Cathorops spixii* em três localidades diferentes. Depois de sub-amostradas em músculo, fígado, brânquias e gônadas, as amostras foram extraídas em aparelhagem Soxhlet e analisadas por técnicas cromatográficas. O DDT apresentou-se em 66 % das amostras e concentrações variando entre 18,92 e 690,29 $ng.g^{-1}$ lipídio. O HCH foi detectado em 34 % das amostras com concentração variando de 8,92 a 103,04 $ng.g^{-1}$ lipídio, sendo a região da Ilha da Moela a mais afetada por esse composto. O Mirex apresentou-se em 28 % das amostras e alcançou valores entre 5,90 e 222,17 $ng.g^{-1}$ lipídio. O HCB foi o inseticida menos encontrado neste trabalho, com 16 % das amostras apresentando contaminação variando de 7,75 a 94,47 $ng.g^{-1}$ lipídio, todas elas relacionadas à espécie bentônica *Cathorops spixii*. Os músculos e brânquias se mostraram importantes tecidos para a acumulação de HCB. Os PCBs estiveram presentes em todas as localidades analisadas, sendo os congêneres com número entre quatro e sete cloros os que mais bioacumularam. A bioacumulação de organoclorados nos diferentes tecidos não ocorreu de forma igual para todas as espécies analisadas. Aparentemente, a maior contribuição para poluição orgânica dos peixes da Baía de Santos e áreas próximas origina-se do estuário ou do emissário.

Palavras-chave: PCBs, pesticidas organoclorados, peixes, poluição, bioacumulação, Baixada Santista, Santos

Abstracts

Industrial and sewer pollution have been seriously affected in the region of Baixada Santista**,** in the central shore of São Paulo State, Brazil. The great development of Cubatão city caused diverse health problems in the 70´s and 80´s. This present study shows organochlorine distribution in fishes collected in Santos Bay and Moela Island. *Paralonchurus brasiliensis*, *Trichiurus lepturus* and *Cathorops spixii* were captured in three different locations, sub-sampled in muscle, liver, gills and gonads. The samples were extracted in Soxhlet apparatus and analyzed by chromatographic techniques. DDT was present in 66 % of the samples and concentrations varying between 18,92 and 690,29 $ng.g^{-1}$ lipid. The HCH was detected in 34 % of the samples with concentration ranging from 8,92 to 103,04 $ng.g^{-1}$ lipid. The region of the Moela Island was the most affected region by HCH pollution. The Mirex was presented in 28 % of the samples and reached values between 5,90 and 222,17 $ng.g\text{-}^{1}$ lipid mostly in the Moela Island and Santos Bay. The HCB was the least found insecticide in this work and occurred in 16 % of the samples that presented concentration varying from 7,75 to 94,47 $ng.g^{-1}$ lipid. The muscles and gills of the bentic specie *Cathorops spixii* appeared to be important tissues to accumulation of HCB. The PCBs were present in every location studied. Congeners with number of chlorine between four and seven were the most bioacumulated ones. The bioaccumulation of different tissues did not occurr in the same way. Apparently, the greatest contribution for organic pollution to the fishes of Santos Bay and surrounding areas originates from the estuary or the emissary.

Key words: PCBs, organochlorides pesticides, fishes, pollution , Santos, bioaccumulation, Santos

LISTA DE FIGURA

Figura 1.1: Imagem ilustrativa dos peixes: (A) PaBr, (B) TrLe e (C) CaSp ……... 9

Figura 1.2.: Estruturas moleculares dos PCBs estudados …….. 12

Figura 1.2. (cont.): Estruturas moleculares dos PCBs estudados …….. 13

Figura 1.3.: Estruturas moleculares dos pesticidas organoclorados estudados …….. 14

Figura 3.1.: Mapa da região da Baixada Santista. Localização dos pontos de coleta de peixes: #1 – Baía de Santos, #2 – Região fora da Baía de Santos e #3 região da Ilha da Moela ……..…… 35

Figura 3.2: Rampa de temperatura do GC-ECD e do GC-MS para análise de organoclorados …… 22

Figura 3.3.: Fluxograma do experimento analítico do presente trabalho ……... 34

Figura 4.1: Padrão de distribuição de DDTs para os diversos tecido que apresentaram níveis maiores que o L.D. A linha pontilhada apresenta o nível de consumo permitidos pela USEPA ($ng.g^{-1}$ lipídio), cálculo feito considerando tecido com 50% de lipídio ……. 46

Figura 4. 2: Razões entre Σ DDE + Σ DDD / Σ DDTs, as amostras com valores acima da linha de 0,60 sugerem contaminação antiga por DDT …… 51

Figura 4. 3: Concentração de PCBs totais em tecidos de peixes de Santos ($ng.g^{-1}$ lipídio) ……. 55

Figura 4. 4: Freqüência de aparecimento dos congêneres de PCBs em cada uma das espécies analisadas de Santos ……..… 60

Figura 4. 5: Freqüência de ocorrência de PCBs conforme número de cloros por tecidos dos peixes de Santos …….….. 61

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Tecidos coletados, quantidades e locais de coleta …….. 17

TABELA 3.2: Condições cromatográficas utilizadas nas injeções em GC-ECD …….. 22

TABELA 3.3: Recuperação e erro do método para os PCBs ……. 24

TABELA 3.4: Recuperação e erro do método para Pesticidas organoclorados ……. 25

TABELA 3. 5: Cálculo de erro do método para PCBs ……... 26

TABELA 3.6: Cálculo de erro do método para pesticidas organoclorados ……... 27

TABELA 3.7: Limite se detecção para PCBs ($ng.g^{-1}$ peso seco) ……... 28

TABELA 3.8: Limites de detecção para pesticidas organoclorados ($ng.g^{-1}$ peso seco) …. 29

TABELA 3.9: Validação da metodologia para os PCBs …… 30

TABELA 3.10: Validação da metodologia para os pesticidas organoclorados ……..... 31

TABELA 3.11: Valores apresentados à IAEA relativos ao PCBs e que serão submetidos à avaliação interlaboratorial ……... 32

TABELA 3.12: Valores apresentados à IAEA relativos aos pesticidas organoclorados e que serão submetidos à avaliação interlaboratorial …… 33

TABELA 4.1: Valores de HCB para a CaSp amostrada em Santos ($ng.g^{-1}$ lipídio) ……...36

TABELA 4.2: Acúmulo de HCBs em decorrência do teor de gordura dos tecidos, por STEFANELLI (2004) …….. 37

TABELA 4.3: Concentração de HCB em $ng.g^{-1}$ peso úmido e em $ng.g^{-1}$ lipídios em peixes de diversas localidades …… 39

TABELA 4.4: Concentração de Mirex para peixes amostrados em Santos ($ng.g^{-1}$ lipídio) ……. 40

TABELA 4.5: Ingestão diária temporal para Mirex …….. 41

TABELA 4.6: Concentração de HCH por $ng.g^{-1}$ lipídio e isômero encontrado nas amostras de peixe da Baixada Santista …….. 42

TABELA 4.7: Limites aceitáveis de HCHs para consumo humano e % do produto técnico comercial ……. 43

TABELA 4.8: Resíduos de HCH encontrados em sedimentos da Baixada Santista, em $ng.g^{-1}$ (LARINI, 2001) …….……. 43

TABELA 4.9: Concentrações de DDTs totais ($ng.g^{-1}$ lipídio) para os peixes coletados em Santos ……..……...……. 44

TABELA 4.10: Concentração individual de DDTs e seus metabólitos em diferentes tecidos de peixes coletados em Santos ($ng.g^{-1}$ lipídio) ……...……. 47

TABELA 4.11: Amostras que contém Σ DDT acima do L.D. e suas razões Σ DDT / Σ DDTs ……... 49

TABELA 4.12: Concentração total ($ng.g^{-1}$) para pesticidas organoclorados em peixes da Baixada Santista ……..… 52

TABELA 4.13: Padrão de acumulação de PCBs para diferentes peixes ……..…… 53

TABELA 4.14: Concentração dos congêneres de PCBs e equivalentes em Aroclor ($ng.g^{-1}$ lipídios) em amostras de *Paralonchurus brasiliensis* coletadas em Santos ……... 56

TABELA 4.15: Concentração dos congêneres de PCBs e equivalentes em Aroclor ($ng.g^{-1}$ lipídios) em amostras de *Trichiurs lepturus* coletadas em Santos ……..… 57

TABELA 4.16: Concentração dos congêneres de PCBs e equivalentes em Aroclor ($ng.g^{-1}$ lipídios) em amostras de *Cathorops spixii* coletadas em Santos ……. 58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CaSp - *Cathorops spixii*

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COSIPA - Companhia Siderúrgica Paulista

DBOFB - 4,4´-dibromooctafluorbifenilo

DDD - Dicloro- difenil –dicloroetano

DDE - Dicloro- difenil –dicloroeteno

DDT - Dicloro-difenil –tricloroetano

EIA - Estudo de Impacto Ambiental

FAO - Food and Agriculture Organization

FDA - Food and Drug Administration

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde

HCB – Hexaclorobenzeno

HCH – Hexaclorociclohexano

IAEA - International atomic Energy Agency

L. D. - Limite de detecção

LABQOM - USP - Laboratório de Química Orgânica Marinha da Universidade de São Paulo

MOE - Matéria Orgânica Extraível

NIST - National Institute of Standards and Technologies

NOAA - National Oceanic Atmospheric Administration, EUA

ONU - Organizações das Nações Unidas

PaBr - *Paralonchurus brasiliensis*

PCB - Bifenilas policloradas

POPs -Poluentes Orgânicos Persistentes

SRM - Standard Reference Material

SUCEN - Superintendência de Contrle de Endemias

TCMX - Tetrcloro-m-xileno

TrLe - T*richiurus lepturus*

USEPA - US. Environmental Protect Agency

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS vii

LISTA DE TABELAS ix

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS xii

1. Introdução

1. 1. A poluição no ambiente marinho 1

1. 2. Os Pesticidas Organoclorados e os PCBs 2

1. 3. A poluição em Santos 3

1. 4. Breve histórico da construção do pólo industrial de Cubatão 5

1. 5. Os peixes em estudo 8

1. 6. O acúmulo de organoclorados em peixes 10

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais 15

2.1. Objetivos Específicos 15

3. Material e Metodologia

3.1. Coleta das amostras 16

3.2. Preparação das amostras 18

3.3. Limpeza das vidrarias 19

3.4. Reagentes 19

3.5. Extração e Purificação das amostras 19

3.6. Análise 20

3.7. Controle de qualidade e validação da metodologia 22

3. 7. 1. Brancos 23

3. 7. 2. Matriz 25

3. 7. 3. Curva Analítica 27

3. 7. 4. Limite de detecção do método 28

3. 7. 5. Material de referência certificado 30

3.7.6. Exercício de intercomparação 31

4. Resultados e Discussão

4.1. Pesticidas Organoclorados 36

4.1.1. HCBs 36

4.1.2. Mirex 39

4.1.3. HCHs 42

4. 1. 4 DDTs 44

4.2. PCBs 53

5. Conclusão 64

6. Referências Bibliográficas 66

1. Introdução

1. 1. A poluição no ambiente marinho

As zonas costeiras são regiões com grandes concentrações populacionais, onde através de atividades antrópicas modificadoras do meio tornaram-se aptas à ocupação. As maiores fontes de contaminação do ambiente marinho são os esgotos descarregados diretamente em praias, rios ou emissários sem nenhum tratamento prévio; lixões perto de mananciais de rios; atividades industriais; atividades portuárias e exploração de recursos minerais (WEBER, 2003).

A região de Santos é afetada por diversas fontes de contaminação, pois é uma região amplamente povoada e que sofre com a poluição por décadas. O problema torna-se maior quando as atividades econômicas sobrepõem-se e atingem as populações locais e consequentemente sua saúde. A região possui duas atividades significativas para a economia local, a industrial, concentrada nas imediações de Cubatão e com indústrias com grande potencial poluidor e a pesca, que se trata de uma grande fonte de renda e alimentos para a população local (LAMPARELLI, 2001).

Alguns poluentes orgânicos sintéticos apresentam riscos ambientais, geralmente por serem muito estáveis e de meia vida muito longa, persistindo por longos períodos no ambiente marinho. Este problema é tão sério, que em 1995 os países membros do Programa das Nações Unidas para Prevenção de Poluição Marinha Devida às Atividades Terrestres (PNUD) se comprometeram em banir alguns compostos orgânicos sintéticos em 2002.

Por seu caráter hidrofóbico, alguns poluentes orgânicos persistentes, como os organoclorados, têm a maior tendência a adsorver-se nos sedimentos, que são constantemente remobilizados, seja por aspectos naturais, seja por dragagem de canais como no caso de Santos. Estes compostos podem atingir outros compartimentos ambientais, acumulando-se em peixes, mamíferos marinhos e no próprio ser humano.

1. 2. Os Pesticidas Organoclorados e os PCBs

Algumas classes de pesticidas organoclorados são mais importantes em termos de toxicidade e usos, são eles os DDTs (diclorodifeniltricloroetano) e seus metabólitos; os hexaclorociclohexanos (HCHs), HCB (hexaclorobenzeno) e os ciclodienos. Depois da Segunda Guerra, os pesticidas foram exaustivamente empregados na agricultura e em saúde pública para controle de vetores de doenças tropicais.

Da família dos DDTs, o próprio DDT foi um dos praguicidas mais difundidos na segunda metade do século passado devido à ação inseticida rápida e prolongada, baixo custo de produção e aplicação, teve participação fundamental na erradicação de diversas doenças entre elas a malária, dengue, tifo. Por ser um composto insolúvel em água e solúvel em praticamente todos os solventes orgânicos possui uma tendência a acumular-se nos tecidos adiposos dos organismos, convertendo-se facilmente em DDE após sua metabolização no fígado. Porém, o DDE (dicloro-difenil-eteno) e o DDD (dicloro-difenil-etano) têm ação inseticida mais branda e foram menos utilizados na forma direta.

Seu uso indiscriminado, estimado em cerca de 2 milhões de toneladas entre de 1940 a 1973, somente nos EUA (JESUS, 2002) causou o inconveniente da acumulação por praticamente todo o meio ambiente, onde níveis de DDTs são encontrados inclusive na atmosfera da Antártica e em sua biota (MONTONE, 1985, 2005). Começou a ser proibido a partir dos anos 1970, depois de muita discussão pela divulgação do livro Primavera Silenciosa de Rachel Carson. No Brasil foi proibida a utilização a partir do ano de 1985, a não ser por órgãos públicos e até o fim dos seus estoques (BRASIL, 1985). Alguns países pediram à ONU (Organização das Nações Unidas) a permissão de continuar seu uso para controle de doenças tropicais, caso do México, Venezuela, Equador e Costa Rica. O Brasil pediu seu uso para a produção do DICOFOL (inseticida cuja matéria-prima é o DDT e na composição pode-se encontrar traços do composto como contaminante) (CEVALLOS, 2005). Alguns autores discordam da proibição do uso do DDT, pelo princípio da precaução, com

ênfase na baixa toxicidade do composto para os mamíferos, acusando o aumento dos casos de malária e febre amarela à proibição do uso do DDT. (FORMISINHO, 2004).

O único hexaclorociclohexano que tem a função inseticida é o Lindano (γ-HCH), que com a mistura total dos outros isômeros (α-, β-, δ-, ε-) formam o produto BHC, que têm propriedades similares aos outros inseticidas, porém é mais polar e solúvel em água. Por ser mais volátil, tem menor efeito residual no meio ambiente, porém encontra-se disperso por todo globo, principalmente nas médias latitudes, onde concentram-se mais por efeito da baixa temperatura.

Outra classe de organoclorados persistentes presentes no meio ambiente são os bifenilos policlorados (PCBs), que por possuírem alta estabilidade química, térmica e alta constante dielétrica foram utilizados como fluídos isolantes em capacitores e transformadores, além de lubrificantes, plastificantes, etc (MATOS, 2002). Em seus dois anéis podem ocorrer de 1 a 10 substituições de átomos de cloro, sendo possíveis até 209 combinações (congêneres). Os PCBs foram comercializados em misturas de seus congêneres chamados comercialmente de Aroclor®, entre eles o 1242, 1254, 1260, que exprimem porcentagens diferentes de cloro em cada uma das misturas. Atualmente suas fontes de contaminação são: vazamentos provenientes de descartes feitos em lixões, da lixiviação dos depósitos de resíduos e solos já contaminados, lançamento indevido de esgotos domésticos, despejos industriais e atmosféricos.

Na Figura 1.3 e Figura 1.3 são mostrados exemplos de estruturas químicas de alguns dos compostos.

1. 3. A poluição em Santos

Santos é a principal cidade do litoral paulista; é também o maior centro portuário da América Latina, com uma população de cerca de meio milhão de habitantes. É extremamente bem posicionada no aspecto viário, integrando a rota de várias rodovias, além de ser servida pela ferrovia estadual. Estes aspectos tornaram-se essenciais no desenvolvimento do seu parque industrial, onde mais de 300 companhias usufruem dessa estrutura.

Nas proximidades da refinaria de Cubatão estão instaladas diversas companhias do setor petroquímico com atividades portuárias. Este é outro fator de preocupação ambiental por ser também uma fonte de contaminação, principalmente por petróleo e seus derivados. Nos terminais portuários de Santos, as fontes de contaminação são empresas transportadoras que possuem entre a matéria prima armazenada os solventes halogenados, como a Brasterminas, Dibal e outras (LAMPARELLI, 2001). Uma forma importante de contaminação é a disposição de sedimentos contaminados após a dragagem do Canal de Santos e na Bacia de evolução da COSIPA, para garantir a segurança da navegação. O sedimento era irregularmente disposto no Dique do Furadinho e na região entre a Ilha da Moela e a Ponta da Barra. Atualmente, o sedimento dragado é lançado na região oceânica, próxima a Ilha da Moela (MATOS, 2002; LAMPARELLI, 2001). Outras fontes de contaminação do local são os lixões, como o de Pilões e Alemoa, que recebem lixos domésticos e industriais; os esgotos domésticos e industriais não coletados.

A Baía de Santos é um ambiente marinho delimitado pelas pontas de Itaipú, em São Vicente, e da Monduba, no Guarujá. Este compartimento relativamente abrigado, recebe as contribuições dos canais de Santos e São Vicente, constituindo-se numa zona de mistura da água do mar com as águas salobras provenientes dos estuários. As principais fontes de poluição direta nesta zona são os esgotos lançados pelo emissário submarino de Santos e os sedimentos dragados do canal portuário, os quais foram no passado, lançados indevidamente dentro baía.

A região conta com um emissário submarino que foi inaugurado em 21 de julho de 1978. Foi construído pela necessidade de melhorar as condições sanitárias e a balneabilidade das praias, já que o estuário e a zona noroeste ainda não possuíam sistema de esgotos. Todo o esgoto de Santos e São Vicente é lançado na Baía de Santos através do emissário e do interceptor oceânico. Foi projetado pela antiga Superintendência do Saneamento da Baixada Santista em 1969.

O emissário possui um interceptor construído sob a faixa de areia com uma extensão de 4.900 m e está enterrado em uma profundidade que vai de dois a quatro metros. Sua função é recolher as águas dos canais de drenagem. O sistema de tratamento de esgoto do emissário tem capacidade para atender a uma população de 2 milhões de habitantes,

com uma vazão de 7 mil litros de esgoto por segundo. Inicia-se na praia do José Menino, ao lado da Ilha de Urubuqueçaba, e se estende cerca de 3.900 metros dentro da baía.

1. 4. Breve histórico da construção do pólo industrial de Cubatão

O histórico da industrialização da Baixada Santista vem da época da colonização do território pelos portugueses e se confunde com a própria história de Cubatão, onde primeiramente serviu de pouso às tropas que subiam as escarpas da Serra do Mar em direção à Vila de Piratininga, até os dias atuais, em que produtos ali produzidos são transportados serra acima, exportados e transformados de maneira incessante. A história dessa industrialização ocorre em três períodos.

A primeira fase inicia-se com a fase colonial, principalmente como entreposto para exportação de produtos agrícola e de extrativismo. É baseada nas exportações de recursos naturais, exploração comercial do açúcar, ouro e café. Até o século XVII tornou-se o porto mais importante do Sul do Brasil, inclusive pela comercialização de escravos. A segunda fase começa na fase chamada de 'febre do ouro', ocorrido em Minas Gerais, quando o porto do Rio de Janeiro tornou-se mais importante e a região de Santos caiu no esquecimento. A mudança ocorreu quando houve a modernização e ampliação do sistema de transporte ferroviário em São Paulo devido ao advento da cafeicultura no estado voltado para a exportação. Este movimento foi o grande financiador do começo da industrialização do eixo produtor/exportador São Paulo-Santos, onde foram instaladas as primeiras fábricas, a primeira a se instalar em Cubatão foi a Cia. Curtidora Marx em 1912, que veio atrás do tanino das folhas da *Avicennia schauervana*, abundante na região, foi então construída a primeira vila operária. Os primeiros sinais de poluição na região foram através da segunda empresa a se instalar na região, a Cia. de Anilinas, Produtos Químicos e Material Técnico, em 1913 e depois da Cia. Santista de Papel em 1922 (COUTO, 2003).

Já nesta fase eram vistas vantagens na instalação de indústrias em Cubatão. Vantagens na localização, como a proximidade do porto; a abertura de estradas; inauguração da usina Henry Borden (1926); existência de madeira para queima e

produção de celulose; de rios para o abastecimento de água e lançamento dos detritos e terras para uma eventual expansão futura (GUTBERLET, 1997). O desenvolvimento foi promovido pela inauguração do Caminho do Mar, que ligava São Paulo à Cubatão, e a expansão da capacidade energética que chegou a produzir de 80 a 90% da energia do Estado de São Paulo.

A terceira fase do desenvolvimento econômico de Cubatão, e mais importante para o entendimento da poluição de toda a Baixada Santista, começa a partir da posse de Getúlio Vargas em 1930, com sua proposta nacional-desenvolvimentista e de substituição das importações. Iniciou-se com a ampliação das capacidades já existentes e foi assim que Cubatão começou a se tornar grande pólo industrial, com um capital oriundo de outras localidades para financiamento da estrutura do município.

Cubatão recebeu a refinaria Presidente Bernardes nos anos 1950, sua capacidade de 45 mil barris/dia tornou Cubatão o principal fornecedor interno de derivados de petróleo. O porto de Santos, apesar de não estar equipado para o atracamento de grandes petroleiros, foi escolhido por razões de "segurança nacional" (GUTBERLET, 1997). Em 1947 foi inaugurada a rodovia Anchieta e foram construídos diversos oleodutos que ligavam Santos-Cubatão-São Paulo, garantindo o fluxo de transporte entre a metrópole e o local de produção.

Estavam garantidas todas as condições para a fase de forte industrialização de Cubatão. A matéria-prima para todas as indústrias que se sucediam era fornecida principalmente pela refinaria e a mão-de-obra barata fizeram com que empresas como a Alba, Union Carbide e Copebrás se instalassem naquela região. Cada vez mais investimentos externos foram efetuados para ampliação do mercado interno e nos anos de 1960 surgiram os grandes projetos estatais com a criação da Cosipa. Com o golpe militar, a orientação desenvolvimentista continuava a mesma, os grandes afluxos de investimentos de capital estrangeiro e interferência do Estado no meio de produção inauguraram a fase do "milagre brasileiro". No auge dessa conjuntura, foram grandes e importantes os investimentos em um complexo industrial petroquímico e metalúrgico. Para garantir o fluxo de matérias entre o planalto e a Baixada foi inaugurada a rodovia dos Imigrantes.

A indústria do cloro começou a se implantar em Cubatão devido a alta disponibilidade de água e energia elétrica com a construção da Carboclor S/A para a produção de soda cáustica, cloro líquido, ácido clorídrico e hipoclorito de sódio que serviam de matéria-prima para as indústrias de sabões, plásticos, papel e celulose, saneamento básico, etc. A Carboclor atraiu para perto de si mais outras três empresas que se aproveitavam da sua matéria-prima, entre elas a Hidromar Produtos Químicos Ltda, Engeclor S. A. (atual Oxiteno S/A –Indústria e Comércio) e a Clorogil S/A, fabricante de tetracloreto de carbono e percloroetileno, sua empresa mais "perigosa" foi comprada pela Rhodia em 1976, fabricava entre outros produtos o pentaclorofenato de sódio, o 'pó da China" (COUTO, 2003).

Nos anos 1970, ocorreu o que se chamou de "Revolução Verde", que é o aumento da produção de produtos agrícolas pelo avanço e uso extensivo de insumos agrícolas químicos, com adubos e agrotóxicos. A demanda mundial e nacional por agrotóxicos aumentava a cada ano sendo necessária a implantação de empresas de fertilizantes, como a Ultrafértil, a Manah S.A. Solorrico, etc. Porém, a crise internacional do petróleo em 1973, levou a uma queda na taxa de crescimento e um aumento da inflação registrada. No começo dos anos 1980 houve uma elevação no nível de produção, apesar da crise de produção brasileira (GUTBERLET, 1997).

O pólo industrial de Cubatão foi desenhado apenas pela perspectiva econômica, como visto anteriormente, não levando em consideração a própria característica física e ambiental da planície onde está inserida, como a não dispersão dos poluentes dado à altura e forma da escarpa da Serra do Mar, a região é um importante ponto de mananciais, onde qualquer lançamento de poluente pode acarretar grandes perdas naturais e a falta de um lugar seguro para a disposição de lixo (lixões). Os problemas ambientais sérios em Cubatão datam da década de 1950, quando pessoas começaram a ser atendidas em hospitais devido à problemas de intoxicação respiratória.

O acidente mais grave ocorrido foi na Rhodia, com trabalhadores que morreram por intoxicação pelo fungicida pentaclorofenato de sódio. Mesmo assim, em 1975 o então presidente da república Ernesto Geisel retirou dos municípios o direito de fechar indústrias poluidoras. O descaso só veio à tona quando nasceram algumas crianças com anencefaléia, Cubatão começou a ser clamada de "Vale da Morte" pela imprensa. Houve

ainda no ano de 1983, a explosão da vila Socó, em 1984 a divulgação pela COSIPA de contaminação do ar interno por benzeno e problemas com a chuva ácida (COUTO, 2003).

Depois de resolvidos parcialmente os problemas ambientais, Cubatão permanece ainda como o mais importante centro de produção de matéria prima e produtos semi-acabados nas áreas da indústria petroquímica e metalúrgica. Grande parte de seus produtos se destinam para a região da Grande São Paulo e dependem diretamente da situação econômica nacional e conjuntura internacional para exportações.

1. 5. Os peixes em estudo

Para a determinação da contaminação dos peixes locais foram escolhidas as espécies *Paralonchurus brasiliensis* (Maria-Luísa) e *Cathorops spixii* (Bagre-amarelo), de hábitos bentônicos e que possam manter contato direto com o sedimento, condição favorável para assimilação dos compostos organoclorados de interesse. Foi também selecionada uma espécie demersal, o *Trichiurus lepturus* (Peixe-espada) para o estudo da influência da coluna da água na contaminação nos peixes. A seguir algumas descrições dos peixes a serem estudados[1]:

Paralonchurus brasiliensis *(Steindachner, 1875) (Maria-Luísa)*: corpo acinzentado no dorso e parte lateral superior, sendo esbranquiçado ventralmente. Nadadeiras dorsal e peitorais claras, com pigmentação escura esparsa, pélvicas e anal amareladas com pontas escuras. Perfil dorsal do corpo mais elevado que o inferior. Boca pequena, mandíbula com um tufo de barbilhões curtos na parte anterior. Ocorre do Paraná à Argentina, sendo comum em todo o litoral brasileiro em profundidades de até 50 metros.

Habitat: demersal, estando associado aos fundos de areia, lama e areia-lama. Espécies costeiras, estuarina e marinha. Alimenta-se de organismos marinhos bentônicos.

[1] Informações adquiridas no banco de dados Fish Base. Endereço eletrônico: http://www.fishbase.com, último acesso dia 18/11/2005.

***Trichiurus lepturus* (Linnaeus, 1758)** (Peixe-espada)**:** corpo prateado-azulado com reflexos metálicos. Corpo muito comprido lateralmente, bastante alongado e com a cauda afiliada. Boca grande com dentes evidentes e pontudos. Olhos grandes. Dorsal única e longa, cobrindo praticamente todo o corpo, ausência das pélvicas e da caudal, anal reduzida a espinhos separados, que ficam sob a pele nos animais de grande porte. Da sua ocorrência pode-se afirmar que são cosmopolitas nos mares tropicais e temperados quentes. No Brasil ocorrem em todo o litoral. Hábitos bentopelágicos, alimentando-se de néctons e zooplânctons.

***Cathorops spixii* (Agassiz, 1829)** (Bagre-amarelo): corpo marrom escuro ou preto no dorso, coloração amarelada no ventre, 3 pares de nadadeiras dorsais, 1 par no fim do maxilar e 2 pares na mandíbula. Peixes denominados bagres marinhos pertencem à família Ariidae e ocorrem nas zonas litorâneas tropicais e subtropicais, em ambientes marinhos, estuarinos e de água doce, sendo geralmente abundantes em águas costeiras com fundo lodoso e pouco profundas. Procuram a embocadura dos rios e regiões lagunares na época da desova. São largamente distribuídos ao longo da costa brasileira, apresentando grande contribuição nas pescarias artesanais da região Sul do país (Reis, 1986). Alimentam-se de invertebrados e pequenos peixes, quando jovens alimentam-se de anfípodas, isópodas e copépodos.

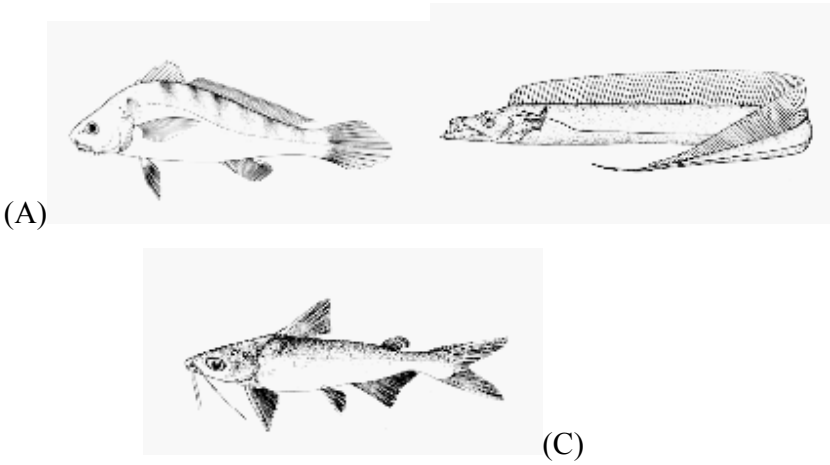


Figura 1.1: Imagem ilustrativa dos peixes (A): PaBr, (B) TrLe e (C), CaSp.

1. 6. O acúmulo de organoclorados em peixes

Como já dito anteriormente, a grande estabilidade dos compostos torna possível a ocorrência destes elementos em vários compartimentos ambientais, nos sedimentos são fontes de contaminação para a biota, pois tornam-se reservatórios.

Os PCBs e pesticidas organoclorados sofrem ao longo da cadeia alimentar um processo de bioacumulação, ou seja, são capazes de acumularem-se no corpo do indivíduo pois sua taxa de eliminação é menor que a taxa de absorção; ou um processo de biomagnificação, ou seja, são acumulados nos tecidos dos organismos vivos na passagem de nível trófico da cadeia alimentar. A capacidade de biomagnificação deve-se ao caráter lipofílico das moléculas dos organoclorados, por esse motivo as espécies predadoras apresentam maiores concentrações de contaminantes em relação às anteriores.

Para os PCBs, a posição e o número de átomos de cloro por molécula de PCB influi na taxa de assimilação e excreção dos compostos; quanto maior o número, menor é a excreção e portanto maior a acumulação. Os PCBs que não possuem cloro nas posições orto (2,2´) assumem a configuração coplanar, que são consideradas as mais tóxicas, entre elas, o PCB- 77, 126 e 169 apresentam uma configuração semelhante a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) e 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurana (PCDF) que são as moléculas consideradas extremamente tóxicas (MONTONE, 1995). Os estudos toxicológicos em cobaias demonstram que as funções reprodutivas podem ser alteradas, como distúrbios na maturação sexual (VAZ, 2001).

Os sedimentos são grandes fontes de contaminação por PCBs e por pesticidas, como o DDT, Mirex, HCHs e HCB. O DDT sofre transformação quando introduzido no corpo sofrendo oxidação a DDE. Portanto nos organismos há predomínio do metabólito DDE.

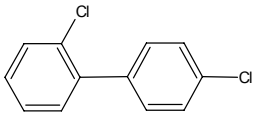
Todos estes poluentes têm como características principais altos valores de K_{ow} (coeficiente de partição octanol/ água) que demonstra seu alto caráter lipofílico e grande tendência de acumulação nos tecidos com maior quantidade de lipídio como o fígado e altos valores de K_{oc} (coeficiente de partição água/ carbono orgânico) que demonstra sua

grande afinidade a materiais particulados e por conseqüência da respiração seu acúmulo também nas brânquias.

Os hábitos e alimentação dos peixes, assim como de caranguejos, siris e mamíferos marinhos são definitivos para a acumulação de organoclorados nos tecidos dos seres e devem ser levados em conta quando estudados.

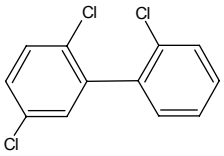
Bifenilos policlorados (PCBs)

Diclorobifenilo

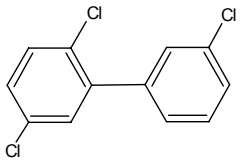


PCB-8
2,4'-diclorobifenilo

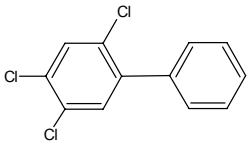
Triclorobifenilos



PCB-18
2,2',5-triclorobifenilo

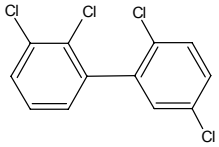


PCB-26
2,3',5-triclorobifenilo

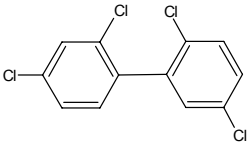


PCB-29
2,4,5-triclorobifenilo

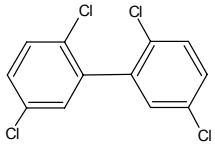
Tetraclorobifenilos



PCB-44
2,2',3,5'-tetraclorobifenilo

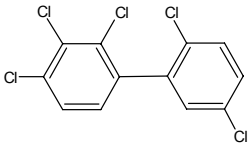


PCB-49
2,2',4,5'-tetraclorobifenilo

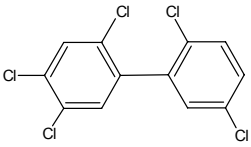


PCB-52
2,2',5,5'-tetraclorobifenilo

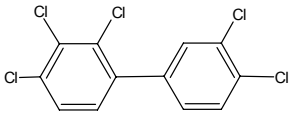
Pentaclorobifenilos



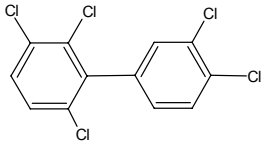
PCB-87
2,2',3,4,5'-pentaclorobifenilo



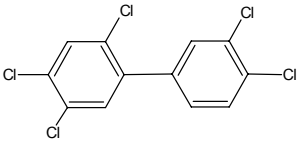
PCB-101
2,2',4,5,5'-pentaclorobifenilo



PCB-105
2,3,3',4,4'-pentaclorobifenilo



PCB-110
2,3,3',4',6-pentaclorobifenilo

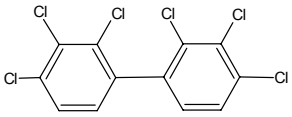


PCB-118
2,3',4,4',5-pentaclorobifenilo

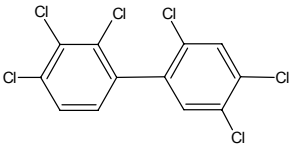
Figura 1.2.: Estruturas moleculares dos PCBs estudados.

Relação dos analitos estudados e suas estruturas - continuação

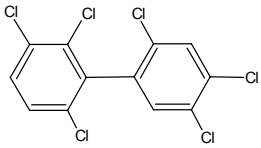
Hexaclorobifenilos



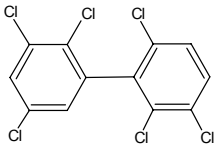
PCB-128
2,2',3,3',4,4'-hexaclorobifenilo



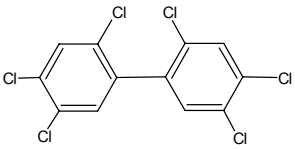
PCB-138
2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenilo



PCB-149
2,2',3,4',5',6-hexaclorobifenilo

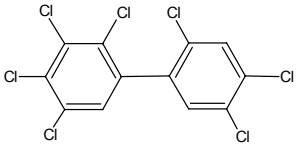


PCB-151
2,2',3,5,5,6'-hexaclorobifenilo

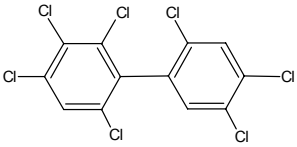


PCB-153
2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo

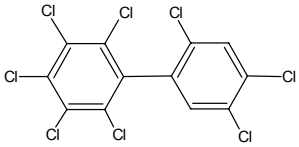
Heptaclorobifenilos



PCB-180
2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenilo

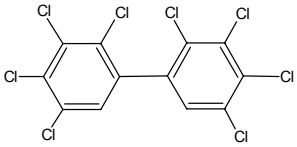


PCB-183
2,2',3,4,4',5',6-heptaclorobifenilo

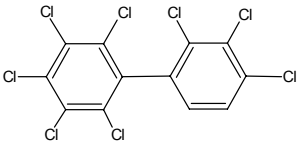


PCB-187
2,2',3,4',5,5',6-heptaclorobifenilo

Octaclorobifenilos

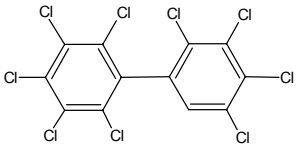


PCB-194
2,2',3,3',4,4',5,5'-octaclorobifenilo



PCB-195
2,2',3,3',4,4',5,6-octaclorobifenilo

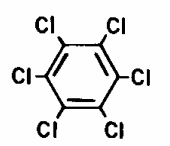
Nonaclorobifenilo



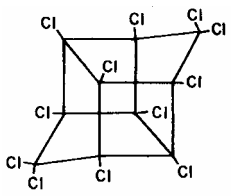
PCB-206
2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaclorobifenilo

Figura 1.2. (cont.): Estruturas moleculares dos PCBs estudados.

Pesticidas organoclorados

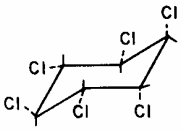


HCB

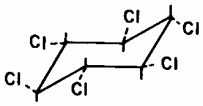


Mirex

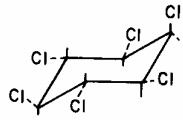
Pesticidas organoclorados - Grupo dos HCHs



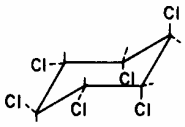
α-HCH



β-HCH

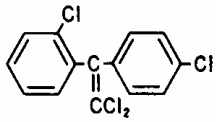


γ-HCH

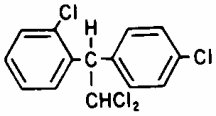


δ-HCH

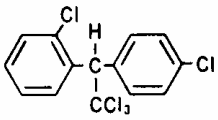
Pesticidas organoclorados - Grupo dos DDTs



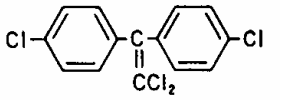
o,p'-DDE



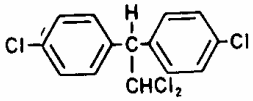
o,p'-DDD



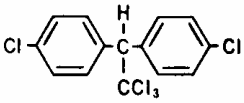
o,p'-DDT



p,p'-DDE



p,p'-DDD



p,p'-DDT

Figura 1.3.: Estruturas moleculares dos pesticidas organoclorados estudados.

2. Objetivos

2. 1. Objetivos Gerais

Este trabalho visa determinar a ocorrência de PCBs e pesticidas organoclorados em peixes na região da Baixada Santista. Com o levantamento feito será possível determinar o grau de contaminação local por estes contaminantes.

2. 2. Objetivos Específicos

Determinar a concentração de PCBs e pesticidas organoclorados em diferentes espécies de peixes: *Paralonchurus brasiliensis* (Maria Luíza), *Cathorops spixii* (Bagre-amarelo) *e Trichiurus lepturus* (Peixe Espada).

Comparar a concentração dos compostos organoclorados em função de sua acumulação nos diferentes tecidos do peixe: brânquias, gônadas, músculos e fígado.

3. Material e Metodologia

3. 1. Coleta das amostras

As amostras para este trabalho foram provenientes de coletas realizadas na Baixada Santista no dia 04 de abril de 2002, no município de Santos a bordo do Navio de pesquisas Oceanográficas Prof. Besnard do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. A amostragem dos peixes *Paralonchurus brasiliensis* (Maria-Luisa), *Trichiurus lepturus* (Peixe-espada) e *Cathorops spixii* (Bagre-amarelo) foram realizadas por arraste com rede de porta Otter trawl. Os pontos no qual as amostragens foram realizadas por arrasto estão localizadas dentro e fora da Baía de Santos e na Ilha da Moela, como descrito abaixo. O mapa encontra-se na Figura 3.1 no final do capítulo.

Arrasto #1: Nas imediações do Emissário submarino de Santos, o arrasto começou na latitude 24° 01,11´S, longitude 46° 21,23´ W e profundidade de 11,6 m. Foi feito um arrasto de 30 minutos e seu término se deu na latitude de 24° 02,24 ´S, longitude 46° 21,26´W e profundidade de 14,2 m.

Arrasto #2: A segunda aquisição de amostras se deu fora da Baía de Santos, entre as proximidades do Morro do Itaipu e do Morro do Manduba, iniciando-se na latitude 24° 02,90 ´S, longitude 46° 21,5´W e profundidade de 14 m com seu término na latitude 24° 02,75´S, longitude 46° 20,75´W e profundidade de 14,8 m. Neste ponto foi feito um arrasto de 15 minutos.

Arrasto #3: A terceira coleta se deu nas proximidades da Ilha da Moela. Foi iniciado na latitude 24° 02,91´S, longitude 46° 16,93´W e profundidade de 18,3 m. Passados 15 minutos, o arrasto foi finalizado na latitude 24° 02,48´S, longitude 46° 16,48´W e profundidade de 14,2 m.

TABELA 3.1: Tecidos coletados, quantidades e locais de coleta.

Amostragem	Espécie	n° de indivíduos	Tecidos	Massa total (g)
A #1- Emissário de Santos	*Paralonchurus brasiliensis* (PaBr)	10	músculo	59,29
			fígado	3,04
			brânquias	11,30
			gônadas	5,76
	Trichiurus lepturus (TrLe)	4	músculo	36,85
			fígado	7,66
			brânquias	4,49
			gônadas	18,18
	Cathrops spixii (CaSp)	11	músculo	12,07
			fígado	1,75
			brânquias	4,31
A # 2: Baía de Santos	*Paralonchurus brasiliensis* (PaBr)	9	músculo	23,1
			fígado	2,3
			brânquias	5,6
			gônadas	2,0
	Trichiuurs lepturus (TrLe)	5	músculo	30,91
			fígado	3,08
			brânquias	4,08
			gônadas	2,05
	Cathrops spixii (CaSp)	11	músculo	10,02
			fígado	2,3
			brânquias	4,21

A #3- Ilha da Moela	*Trichiurus lepturus* (TrLe)	8	músculo	33,2
			fígado	3,24
			brânquias	4,35
			gônadas	7,22
	Paralonchurus brasiliensis (PaBr)	10	músculo	9,2
			fígado	8,8
			brânquias	8,5
			gônadas	6,2
	Cathorops spixii (CaSp)	4	músculo	59,78
			fígado	15,78
			brânquias	6,16

Logo após a coleta dos materiais, as amostras foram selecionadas, congeladas e levadas para o Laboratório de Química Orgânica Marinha (LAB-QOM) do IO-USP, em São Paulo. No laboratório, as amostras de biota foram descongeladas e dissecadas para a aquisição dos tecidos requeridos. Para cada uma das amostras foram feitos 'pools' (misturas) com os tecidos coletados de cada peixe, divididos por espécie e acondicionados em recipientes de alumínio previamente muflados a 400°C e congelados na seqüência. A TABELA 3.1 mostra os locais de coleta dos tecidos analisados e seus respectivos pontos de coleta. O fluxograma do método encontra-se na Figura 3.2, ao final do capítulo.

3. 2. Preparação das amostras

Antes do início das extrações, os tecidos passaram por um processo de secagem. As amostras compostas por músculos passaram pelo processo de liofilização; enquanto as gônadas, brânquias e fígados analisados, por conterem uma menor quantidade de água, são macerados com sulfato de sódio (Na_2SO_4). Isso foi feito para que na adição da mistura hexânica, não haja separação de fases entre a mistura e a água contida nestes tecidos, o que poderia acarretar uma extração ineficiente.

3. 3. Limpeza das vidrarias

Toda a vidraria utilizada foi deixada em uma solução de detergente Extran alcalino (Merck) durante pelo menos 8 horas. Logo após foi enxaguada com água corrente e por fim água destilada com a finalidade de eliminar qualquer resíduo orgânico do material. A secagem foi feita em estufa a 150 °C, exceto para a vidraria volumétrica que foi seca à temperatura ambiente.

Antes da utilização de qualquer material ou vidraria, foi feita a eliminação dos resíduos de organoclorados. Para as vidrarias não volumétricas, usou-se uma mufla a uma temperatura de 400 ºC, para as vidrarias volumétricas foram feitas duas lavagens com a mistura de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v) e depois hexano.

3. 4. Reagentes

Os reagentes usados durante as análises são de uso comum e contínuo no laboratório de Oceanografia Química Orgânica do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Foram eles: diclorometano (DCM) e n-hexano grau resíduo da J. T. Baker, ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, água destilada pré-extraída 5 vezes com hexano (H_2O), além dos padrões de referência de PCBs e pesticidas organoclorados da Dr. Ehrenstorfer, Alemanha.

3. 5. Extração e Purificação das amostras

Após o cuidado com o procedimento de secagem, o material foi transferido para cartuchos de vidro de fundo poroso, por onde pode circular a mistura dos solventes DCM e n-hexano (1:1, v/v). O aparato foi colocado no aparelho de Soxhlet, onde foram adicionados 100 µL dos padrões internos DBOFB, PCB-103 de concentração 1 ng. μL^{-1} e 70 mL da mistura dos solventes. O conjunto foi montado junto com o aparelho de condensação (refluxo) e manta de aquecimento.

A extração foi feita durante o período de 8 horas. Após este período as amostras foram concentradas a 1 mL em aparelho rotavapor e retirada uma fração de 100 µL

(10% da fração) que foi utilizada para a determinação da matéria orgânica extraível (MOE), ou seja, a quantidade de lipídios extraídos pela adição de solventes orgânicos dos tecidos estudados. Foi feita adicionando-se a fração extraída anteriormente em um frasco previamente pesado, deixando-se o solvente evaporar até a massa ficar com o peso constante.

A purificação das amostras foi feita através do tratamento ácido dos extratos, 900µL foram adicionados em um tubo de vidro com tampa e colocados 2 mL de H_2SO_4 concentrado; agitou-o por 1 minuto em agitador automático da marca FisherBrand e esperou-se até que as fases fossem separadas. Após a separação das fases, retirou-se a fase hexânica (fração superior) com uma pipeta de Pasteur e colocou-se em outro tubo com tampa e mais 2 mL de água extraída 5 vezes com hexano (para total eliminação de resíduos orgânicos). Esta etapa foi repetida duas vezes para eliminação do ácido sulfúrico residual da etapa anterior. A cada etapa deste procedimento, foram retiradas as frações superiores com ajuda de uma pipeta de Pasteur. Somente após a segunda lavagem da amostra, o extrato separado foi concentrado em fluxo de nitrogênio a 250 µL.

Imediatamente antes dos compostos serem analisados por cromatografia em fase gasosa adicionou-se 50 µL de TCMX 1 $ng.\mu L^{-1}$ para o cálculo da taxa de recuperação dos padrões internos. A adição de padrão interno (PI) ou surrogate corrige as alterações que possam ocorrer durante a análise, decorrentes de perdas ou contaminações que modificam as concentrações dos compostos de interesse. Sendo assim, comparando-se a concentração do TCMX com os padrões internos colocados no início do procedimento analítico, é possível avaliar a recuperação do método.

O fluxograma do procedimento metodológico encontra-se no Anexo1.

3. 6. Análise

Após o tratamento ácido, as amostras foram analisadas por cromatografia a gás, realizada em um aparelho da marca Agilent - modelo 6890 N, equipado com detector

de captura de elétrons (ECD) e coluna capilar de sílica fundida (5% fenil metil silicona e 0,25 m de espessura de filme) com 30 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro da Agilent. As injeções de 1 L foram feitas de maneira automática no modo splitless utilizando-se o hidrogênio como gás de arraste e o nitrogênio como gás auxiliar.

Após a injeção descrita anteriormente, algumas amostras foram novamente injetadas para confirmação por cromatografia a gás, realizada em um aparelho da marca Hewlett Packard – modelo HP 5890 série II, equipado com detector de captura de elétrons (ECD) e coluna capilar de sílica fundida, modelo HP- 1 MS, de 0,25 m de espessura de filme, com 30 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro da Agilent. As injeções de 2 L foram feitas no modo splitless utilizando-se o hidrogênio como gás de arraste e o nitrogênio como gás auxiliar. Por se tratar de uma coluna 100% apolar, sua afinidade com os compostos analisados foi diferenciada (maior afinidade com os compostos apolares), com isso, o tempo de retenção e a separação dos analitos são modificados, podendo confirmar ou descartar a presença dos picos encontrados.

As condições de temperatura e tempo foram otimizadas para que houvesse a melhor resolução possível e conseqüentemente a melhor separação dos compostos, como visto na Figura 3.1 e na TABELA 3.2.

Para a identificação dos PCBs e pesticidas foram comparados os tempos de retenção de cada um deles com um padrão contendo uma mistura desses compostos. Para a quantificação utilizou-se o método do padrão interno, que consiste em utilizar os fatores de resposta dos compostos e os PI (DBOFB, PCB-103), e comparar suas áreas com as áreas dos picos das amostras. A concentração final foi dada em termos de massa ($ng.g^{-1}$) de acordo com a massa de amostra extraída.

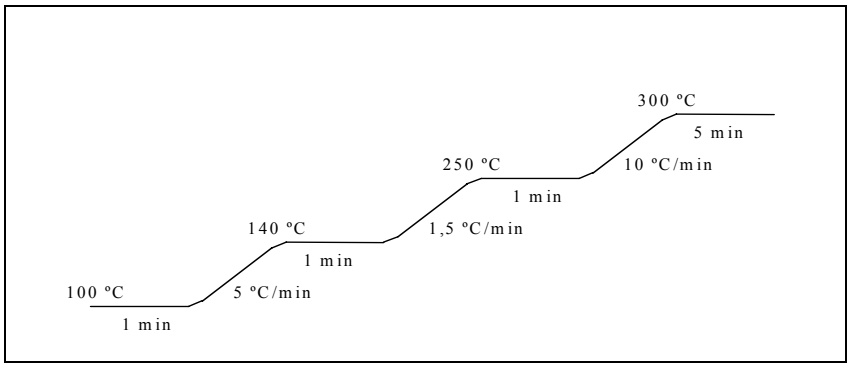


Figura 3.1 – Rampa de temperatura do GC-ECD e do GC-MS para análise de organoclorados.

TABELA 3.2: Condições cromatográficas utilizadas nas injeções em GC-ECD.

Temperatura:	Detector	320 °C
	Injetor	270 °C
	Rampa de temperatura	100 °C (1min), 100-140 °C (5°C/ min), 140-250 °C (1,5 °C/ min), 250-300°C (10 °C/min)
Vazão dos gases:	Gás auxiliar (N_2) Fluxo constante	30,0 mL N_2/ min
	Gás de arraste (H_2)	2,0 mL H_2/min
	Purga do septo	4,0 mL H_2/min
	Purga Total	50,0 mL H_2/min

3. 7. Controle de qualidade e validação da metodologia

O controle de qualidade baseou-se em SERICANO (1998) seguindo os critérios abaixo:

1. Brancos;
2. Matriz;
3. Curva analítica;

4. Limite de detecção;
5. Material de referência certificada (SRM 1588a)- Organics in Cod liver Oil da NIST ;
6. Exercício de inter-comparação entre os laboratórios

3. 7. 1. Brancos

As amostras de branco foram tratadas de maneira idêntica às amostras, adicionando-se sulfato de sódio, padrões internos e TCMX. Os picos coincidentes aos analitos das amostras foram descontados nos cálculos finais.

Para avaliar o comportamento dos analitos sem a influência da matriz, adicionou-se uma mistura de organoclorados de concentração 10 $ng.g^{-1}$ ao sulfato de sódio que foi denominado Branco Spike. Esta amostra foi tratada de maneira idêntica às amostras dos peixes. Para a recuperação ser aceitável deve conter pelo menos 80% dos analitos no limite entre 50 e 150 % de recuperação. Portanto, o erro aceitável deve ser de menos de 50%. Nas TABELAS 3.3 e 3.4 podem ser vistas as recuperações e erros analíticos do método para PCBs e pesticidas organoclorados, respectivamente.

Pela adição de TCMX, verificou-se que a recuperação do padrão interno (PCB-103) foi de 88,74%, segundo SERICANO (1998) para que seja aceitável, a recuperação deve entre 40% e 130%. A recuperação dos padrões analíticos foi de 85,75 %, portanto dentro do recomendado.

TABELA 3.3: Recuperação e erro do método para os PCBs

Compostos	Concentração calculada ($ng.g^{-1}$)	Recuperação (%)	Erro (%)
PCB 8	9,73	97,30	2,70
PCB 18	4,31	43,08	56,92
PCB 26	9,70	96,98	3,02
PCB 28	10,10	100,95	0,95
PCB 44	11,38	113,80	13,80
PCB 49	9,02	90,20	9,80
PCB 50	11,07	110,74	10,74
PCB 52	11,42	114,19	14,19
PCB 66	10,69	106,88	6,88
PCB 87	10,58	105,77	5,77
PCB 101	12,03	120,33	20,33
PCB 105	10,00	99,99	0,01
PCB 110	11,87	118,69	18,69
PCB 118	12,03	120,35	20,35
PCB 128	10,27	102,74	2,74
PCB138/160	10,46	104,57	4,57
PCB 149	10,97	109,73	9,73
PCB 151	10,67	106,73	6,73
PCB 153	11,66	116,61	16,61
PCB 157	10,69	106,86	6,86
PCB 169	10,99	109,95	9,95
PCB 170	11,45	114,55	14,55
PCB 173	10,05	100,54	0,54
PCB 180	10,64	106,40	6,40
PCB 183	10,89	108,92	8,92
PCB 187	10,97	109,70	9,70
PCB 194	10,78	107,77	7,77
PCB 195	10,39	103,93	3,93
PCB 206	10,90	109,02	9,02
PCB 209	10,43	104,34	4,34

TABELA 3.4: Recuperação e erro do método para Pesticidas organoclorados.

Compostos	Concentração calculada ($ng.g^{-1}$)	Recuperação (%)	Erro (%)
α - HCH	2,14	21,39	78,61
β - HCH	7,80	78,04	21,96
δ - HCH	1,65	16,49	83,51
γ - HCH	5,01	50,14	49,86
HCB	0,42	4,20	95,80
Mirex	10,74	107,41	7,41
pp' - DDT	9,82	98,17	1,83
op' - DDT	10,16	101,59	1,59
pp' - DDE	7,42	74,20	25,80
op' - DDE	9,40	94,03	5,97
pp' - DDD	10,12	101,16	1,16
op' - DDD	10,85	108,54	8,54

3. 7. 2. Matriz

Para estimar a exatidão e precisão analítica na determinação dos analitos decorrentes da influência da matriz, foi utilizada a matriz fortificada (MTZ-Spike). Uma recuperação aceitável deve conter ao menos 80% dos analitos no limite entre 50 e 150 % de recuperação (sendo possível um erro menor que 50%) e uma recuperação do padrão interno (PCB-103) entre 40% e 130%, segundo SERICANO (1998). A recuperação do padrão surrogate foi de 72,5%, sendo assim aceitável. A recuperação dos padrões analíticos foi de 87,75 %, portanto acima do recomendado.

As recuperações e erro para os analitos decorrentes da influência da matriz podem ser vistas nas TABELAS 3.5 e 3.6, respectivamente para PCBs e pesticidas organoclorados.

TABELA 3. 5: Cálculo de erro do método para PCBs

Composto	Concentração calculada ($ng.g^{-1}$)	Recuperação (%)	Erro (%)
PCB 8	8,10	81,04	18,96
PCB 18	8,60	81,50	18,50
PCB 26	12,29	121,19	21,19
PCB 28	10,64	97,01	2,99
PCB 44	11,63	109,83	9,83
PCB 49	12,11	110,13	10,13
PCB 50	12,21	111,55	11,55
PCB 52	12,28	115,00	15,00
PCB 66	10,20	97,76	2,24
PCB 87	11,01	107,88	7,88
PCB 101	12,32	118,36	18,36
PCB 105	10,39	103,93	3,93
PCB 110	13,13	126,77	26,77
PCB 118	11,39	110,65	10,65
PCB 128	10,91	109,12	9,12
PCB138/160	10,55	103,84	3,84
PCB 149	10,82	101,38	1,38
PCB 151	10,14	101,43	1,43
PCB 153	12,19	121,91	21,91
PCB 157	9,87	98,67	1,33
PCB 169	8,99	89,91	10,09
PCB 170	9,45	92,79	7,21
PCB 173	8,39	82,39	17,61
PCB 183	10,72	107,23	7,23
PCB 187	10,69	100,77	0,77
PCB 194	8,97	83,79	16,21
PCB 195	8,52	85,22	14,78
PCB 206	9,32	93,20	6,80
PCB 209	10,85	108,55	8,55

TABELA 3.6: Cálculo de erro do método para pesticidas organoclorados

Composto	Concentação Calculada ($ng.g^{-1}$)	Recuperação (%)	Erro (%)
α - HCH	2,64	23,71	76,29
β - HCH	12,07	120,73	20,73
δ - HCH	2,29	18,90	81,10
γ - HCH	6,45	53,91	46,09
pp' - DDT	10,03	100,30	0,30
op' - DDT	9,49	94,90	5,10
pp' - DDE	7,55	75,51	24,49
op' - DDE	8,38	81,25	18,75
pp' - DDD	10,00	90,64	9,36
op' -DDD	12,46	116,70	16,70
Mirex	9,92	99,21	0,79

3. 7. 3. Curva Analítica

A curva analítica foi construída para cada um dos analitos. Foi injetado 1 μL das soluções padrões da mistura de pesticidas e PCBs na faixa de concentração de 0,5 a 380 $pg.\mu L^{-1}$. Todos os padrões injetados possuíam o padrão interno surrogate, na concentração final de 100 $pg.\mu L^{-1}$ de DBOFB e 100 $pg.\mu L^{-1}$ de PCB-103 e o padrão interno cromatográfico, utilizado para calcular a recuperação do surrogate, na concentração final de 100 $pg.\mu L^{-1}$ de TCMX. Todos os analitos devem ser representados por um coeficiente angular maior ou igual a 0,995.

3. 7. 4. Limite de detecção do método

O limite de detecção é, por definição, a concentração do analito que pode ser determinado estatisticamente diferente do branco e pode ser medida com 99% de confiança. Uma das maneiras de se calcular o limite de detecção é através da quantificação de uma determinada quantidade de analitos colocadas a uma matriz que inicialmente não os contenha ou que estejam em concentrações muito baixas. O cálculo para a determinação do limite de detecção é de três vezes o desvio padrão dessa matriz em sete replicatas (SERICANO, 1998).

Limite de Detecção (LD) = 3 x Desvio padrão das 7 replicatas

Nas TABELAS 3.7 e 3.8, são mostrados os valores do limite de detecção para PCBs e pesticidas organoclorados respectivamente, utilizando-se como matriz músculo de peixe.

TABELA 3.7: Limite se detecção para PCBs ($ng.g^{-1}$ peso seco)

Compostos	Desvio padrão	Lim. Detecção
PCB 8	0,61	1,82
PCB 18	0,69	2.08
PCB 26	0,94	2,83
PCB 28	0,54	1,63
PCB 44	1,01	3,03
PCB 49	0,67	2,00
PCB 52	0,91	2,73
PCB 66	1,30	3,89
PCB 87	1,14	3,41
PCB 101	0,89	2,67
PCB 105	0,78	2,33
PCB 110	1,03	3,10
PCB 118	0,90	2,69

PCB 128	0,47	1,40
PCB138/160	0,56	1,67
PCB 149	0,83	2,48
PCB 151	1,10	3,29
PCB 153	0,93	2,79
PCB 157	0,40	1,19
PCB 169	0,35	1,06
PCB 170	0,07	0.20
PCB 173	0,27	0,80
PCB 180	0,39	1,16
PCB 183	0,59	1,78
PCB 187	0,66	1,98
PCB 194	0,21	0,62
PCB 195	0,11	0,34
PCB 206	0,37	1,11
PCB 209	0,4	1,24

TABELA 3.8: Limites de detecção para pesticidas organoclorados (ng.g^{-1} peso seco)

Compostos	Desvio padrão	Lim. Detecção
α - HCH	0,37	1,12
β - HCH	0,57	1,71
δ - HCH	0,35	1,05
γ - HCH	0,95	2,85
pp' - DDT	0,85	2,55
op' - DDT	0,77	2,31
pp' - DDE	0,84	2,52
op' - DDE	1,03	3,09
pp' - DDD	0,94	2,82
op' - DDD	1,23	3,69
HCB	0,33	1,00
Mirex	0,33	1,00

3. 7. 5. Material de referência certificado

Para certificar-se da confiabilidade dos resultados obtidos nas amostras, fez-se a análise do material de referência certificado (SRM 1588a)- Organics in Cod Liver Oil da NIST (National Institute of Standards and Technology). Este material constitui-se de óleo de fígado de bacalhau contendo PCBs e pesticidas organoclorados em concentrações conhecidas e certificadas.

As TABELAS 3.9 e 3.10 mostram as concentrações obtidas para a validação da metodologia para PCBs e pesticidas organoclorados, respectivamente, baseada nos valores de concentração certificada pelo material de referência SRM 1588 a.

TABELA 3.9: Validação da metodologia para os PCBs

Compostos	Método	Certificado	IC (95%)	IC inf-35%	IC sup+35%	Avalição
PCB 18	9,67	8,1	2,2	8,45	25,65	BOA
PCB 28	19,26	28,32	0,55	18,5	38,97	BOA
PCB 44	28,35	35,1	1,4	21,91	49,28	BOA
PCB 49	22,66	29,9	0,84	18,89	41,5	BOA
PCB 87	43,3	56,3	1,1	35,88	77,49	BOA
PCB 101	141,16	126,5	4,3	79,43	176,58	BOA
PCB 105	44,95	60,2	2,3	37,64	84,38	BOA
PCB 110	55,44	76	2	48,1	105,3	BOA
PCB 118	140,8	176,3	3,8	112,13	243,14	BOA
PCB 128	41,77	47	2,4	28,99	66,69	BOA
PCB138/160	177,33	263,5	9,1	165,36	368,01	BOA
PCB 149	67,21	105,7	3,6	66,37	147,56	BOA
PCB 151	41,79	54,8	2,1	34,26	76,82	BOA
PCB 153	244,23	273,8	7,7	172,97	380,03	BOA
PCB 170	29,95	46,5	1,1	29,51	64,26	BOA
PCB 180	85,12	105,5	5,2	64,87	148,77	BOA
PCB 187	23,66	35,23	0,83	22,36	48,68	BOA

PCB 206	1,7124	3,4	1,6	1,17	6,75	BOA
PCB 209	3,4248	3,5	1	1,63	6,08	BOA

TABELA 3.10: Validação da metodologia para os pesticidas organoclorados

Composto	Método	Certificado	IC (95%)	IC inf-35%	IC sup+35%	Avalição
α - HCH	73,91	85,3	3,4	53,24	119,75	BOA
γ -HCH	16,89	24,9	1,7	15,08	35,91	BOA
op' - DDE	28,69	22	1	13,65	31,05	BOA
pp' - DDE	600,76	651	11	416	893,7	BOA
op' - DDT	282,58	156	4,4	98,54	216,54	RUIM
pp' - DDT	453,73	524	12	332,8	723,6	BOA
op' - DDD	40,49	36,3	1,4	22,69	50,9	BOA
pp' - DDD	282,58	254	11	157,95	357,75	BOA
HCB	213,66	157,8	5	99,32	219,78	BOA

3.7.6. Exercício de Intercomparação

O LAB-QOM do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo participa regularmente do exercício de intercomparação entre laboratórios promovido pela IAEA (International Atomic Energy Agency) desde 1988. A amostra analisada no ano de 2005 foi a de número IAEA-435 (homogenato de atum). Os resultados são comparados com outros laboratórios avaliados e comentados. Porém, até a data de conclusão deste trabalho os resultados finais do exercício de intercomparação não foram enviados pela IAEA para comparação e conclusão sobre a confiabilidade dos resultados apresentados.

Avaliando-se os resultados enviados à IAEA pelo LAB-QOM, como mostrados nas TABELAS 3.11 e 3.12, pode-se verificar que os resultados conseguidos tiveram uma boa precisão.

TABELA 3.11: Valores apresentados à IAEA relativos ao PCBs e que serão submetidos à avaliação interlaboratorial.

Compostos	Concentração ($ng.g^{-1}$)				
	X 1	X 2	X 3	média	Desvio Padrão
PCB 8	-	-	-	-	-
PCB 18	2,11	2,3	1,77	2,06	0,27
PCB 26	-	-	-	-	-
PCB 28	1,67	2,14	1,41	1,74	0,37
PCB 44	3,49	3,73	3,25	3,49	0,24
PCB 49	4,15	4,43	3,9	4,16	0,27
PCB 50	-	-	-	-	-
PCB 52	6,16	6,42	5,87	6,15	0,27
PCB 66	5,36	6,57	5,2	5,71	0,75
PCB 87	9,34	9,78	9,26	9,46	0,28
PCB 101	43,6	43,3	43,1	43,3	0,2
PCB 105	8,24	9,04	10,94	9,41	1,38
PCB 110	17,2	17,4	17,5	17,4	0,2
PCB 118	37,5	38	37,3	37,6	0,3
PCB 128	15,5	14,7	15,2	15,1	0,4
PCB138/160	38,3	38,4	38,6	38,4	0,1
PCB 149	36,1	37	36,3	36,5	0,5
PCB 151	16,3	16,5	16,4	16,4	0,1
PCB 153	123	122	120	122	2
PCB 157	5,23	-	-	5,23	-
PCB 169	-	-	-	-	-

PCB 170	17,3	16,9	17	17,1	0,2
PCB 173	-	-	-	-	-
PCB 180	49	46,3	47,2	47,5	1,4
PCB 183	16,8	13,9	13,3	14,7	1,9
PCB 187	23,9	23,8	23,8	23,8	0,1
PCB 194	4,06	3,91	3,71	3,89	0,18
PCB 195	4,24	4,14	3,92	4,1	0,17
PCB 206	2,78	2,7	2,54	2,67	0,12
PCB 209	-	-	-	-	-
Aroclor 1254 (Equivalente)	697	701	695	698	3
Aroclor 1260 (Equivalente)	683	671	663	672	10

TABELA 3.12: Valores apresentados à IAEA relativos aos pesticidas organoclorados e que serão submetidos à avaliação interlaboratorial.

Compostos	Concentração ($ng.g^{-1}$)				
	X 1	X 2	X 3	média	Desvio Padrão
α - HCH	-	-	-	-	-
β - HCH	-	-	-	-	-
γ - HCH	-	-	-	-	-
δ - HCH	-	-	-	-	-
HCB	7,27	7,36	7,4	7,34	0,07
pp' - DDT	22,3	17,1	21	20,2	2,7
op' - DDT	16,2	15,4	16,2	15,9	0,5
pp' - DDE	176	177	183	178	4

op' - DDE	2,64	2,59	2,7	2,65	0,06
pp' - DDD	24,9	21,2	24,2	23,4	2
op' - DDD	13,9	14,1	13,3	13,8	0,4
	22,3	17,1	21	20,2	2,7
Mirex	8,55	7,9	7,97	8,14	0,36

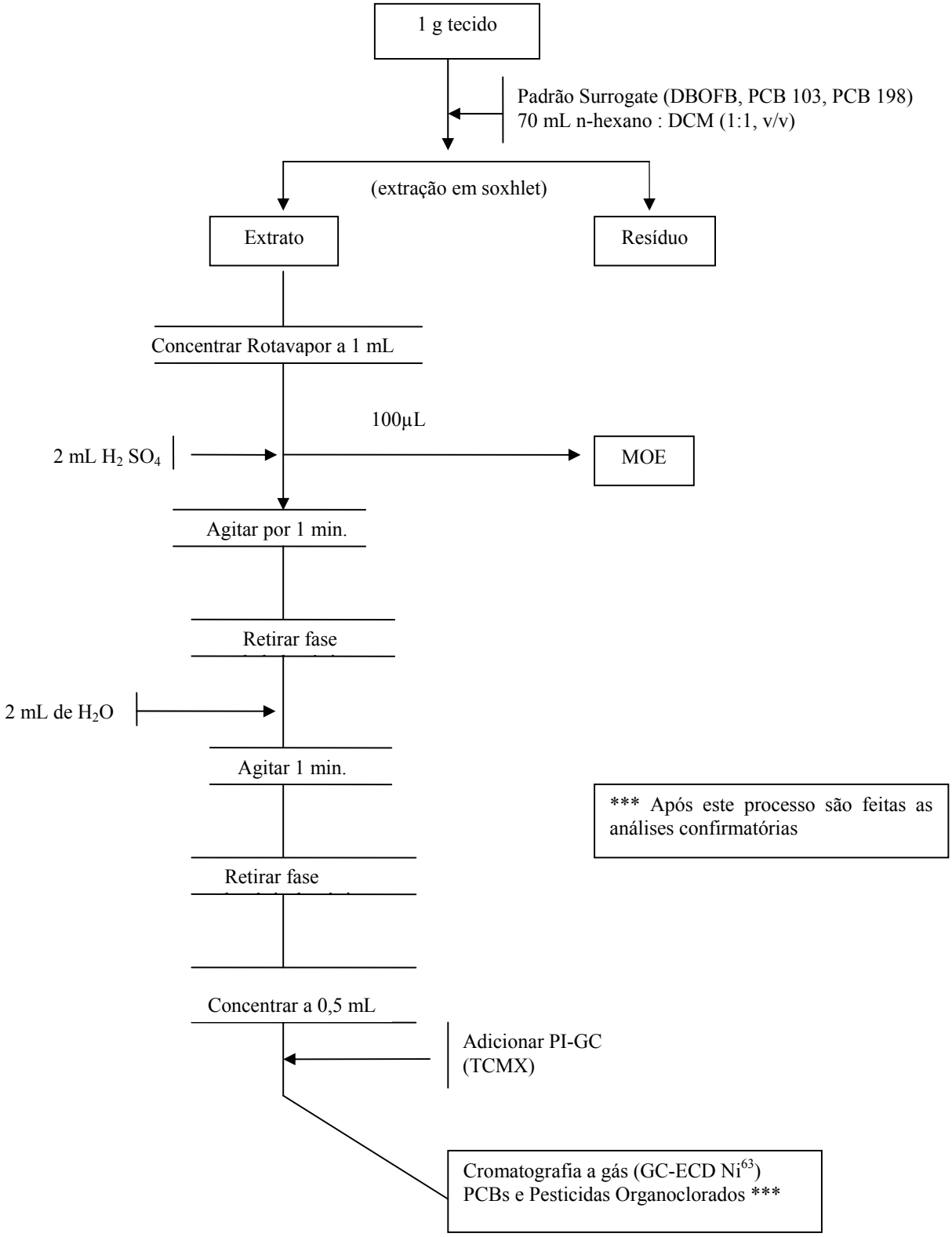


Figura 3.2.: Fluxograma do experimento analítico do presente trabalho

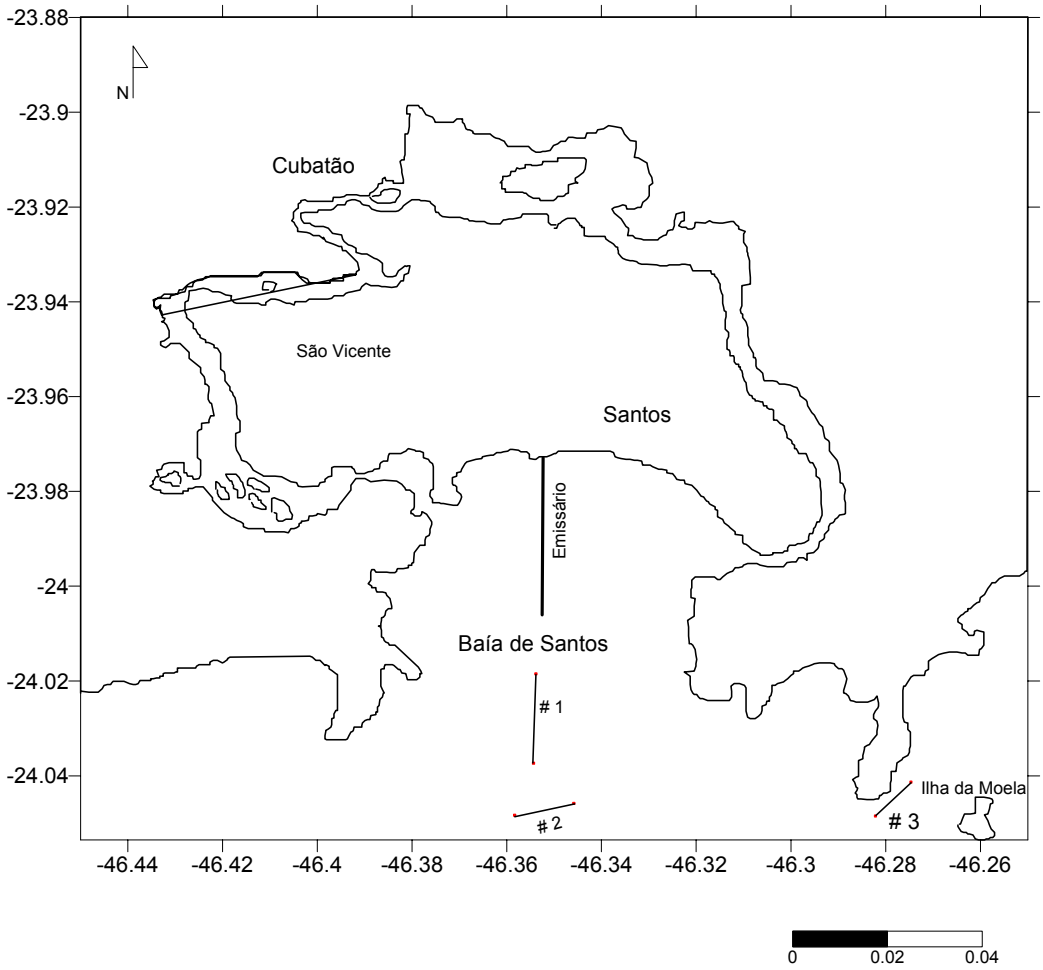


Figura 3.3.: Mapa da região da Baixada Santista. Localização dos pontos de coleta de peixes: #1 – Baía de Santos, #2 – Região fora da Baía de Santos e #3 região da Ilha da Moela.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises feitas em 32 amostras de peixes, sendo três espécies coletadas em três localidades diferentes. Para a *Paralonchurus brasiliensis* foram analisadas 12 amostras**,** para a *Trichiurus lepturus* foram analisadas 11 amostras, enquanto para a *Cathorops spixii* foram analisadas nove amostras. As amostras de peixe subdividem-se nos seguintes tecidos: músculo, fígado, brânquias e gônadas. Os três pontos de onde foram feitas as coletas localizam-se na Baixada Santista, São Paulo, região com um longo histórico de poluição industrial.

As amostras de peixes foram identificadas conforme o tecido em estudo e localização, seguindo a ordem: Abreviatura das espécies estudadas, localização conforme número do arrasto e tecidos. Por exemplo, a análise de brânquia de uma ***Paralonchurus brasiliensis*** coletada no arrasto de número #1, será mostrada como PaBr 1 B. Assim sendo, o ***Trichiurus lepturus*** (Peixe-espada) e ***Cathorops spixii*** (Bagre-amarelo) têm abreviações TrLe e CaSp respectivamente. Os tecidos têm como abreviações M para os músculos, G para as gônadas, F para fígado.

4.1. Pesticidas Organoclorados

Valores totais de pesticidas organoclorados podem ser vistos na TABELA 4.12 que se encontra ao final desta seção.

4.1.1. HCBs

A análise das amostras dos tecidos dos peixes indicou que para a *Paralonchurus brasiliensis* (Maria-Luísa) as concentrações ficaram todas abaixo do limite de detecção (L.D.), o mesmo ocorreu com o *Trichiurus lepturus* (Peixe-espada). Somente cinco amostras de tecidos da *Cathorops spixii* (Bagre-amarelo) mostraram-se acima do L.D.

TABELA 4.1: Valores de HCB para a CaSp amostrada em Santos (ng.g^{-1} lipídio).

CaSp1 M	CaSp1 B	CaSp2 M	CaSp3 M	CaSp3 B
12,86	82,56	19,57	7,75	94,47

A variação de concentração para as amostras acima do L.D. ocorreu entre 7,75 e 94,47 $ng.g^{-1}$ lipídio, sendo que as menores concentrações foram encontradas para os músculos das três estações, as maiores concentrações se deram para as brânquias do referido peixe, os valores referidos encontram-se na TABELA 4.1. Essa maior concentração para as brânquias sugere, como citado por RUSS (1999), que uma fonte importante para a contaminação dos bagres locais é a sua respiração já que este se encontra diretamente em contato com o sedimento e águas contaminadas. As baixas concentrações encontradas para as amostras de fígado sugerem o fato destes compostos poderem ser metabolizados pelos organismos dos peixes. Padrões de acumulações diferenciados para diferentes tecidos em razão da taxa de lipídios foram descritos por STEFANELLI (2004) para o caso da *Xiphias gladius*, como mostrados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2: Acúmulo de HCBs em decorrência do teor de gordura dos tecidos, por STEFANELLI (2004).

	músculo	fígado	gônadas	gordura
% lipídios	4,7	10,89	2,83	91,14
Conc. HCB	0,65	1,18	0,47	10,79

A bioacumulação do HCB em peixes ocorre preferencialmente pelo seu contato direto com a água, pois o coeficiente de partição entre os lipídios corporais e a água envolvente é alto ($K_{ow} \cong 6$), favorecendo assim sua acumulação nos peixes. As superfícies das brânquias desenvolvem um papel importante na captura destes compostos, através da filtragem para sua respiração. Os níveis encontrados por RUUS (1999) não se mostram tão elevados se comparados os níveis em bacalhau e foca-cinza, um dos motivos explicados pelo autor é o fato das focas conseguirem metabolizar e eliminar alguns organoclorados, entre eles, o HCB.

Para a comparação das localidades serão utilizadas somente as brânquias por estas terem sido o tecido preferencial para o acúmulo do HCB, sendo assim, a região da coleta #2 foi a que demonstrou os menores valores para o bagre, seguido pela região do ponto #1 e #3, este último sendo o responsável pela região de maior acúmulo de HCB. A proximidade do arrasto #1 ao emissário submarino é um fator importante para a contaminação local por

HCB. Nas proximidades da Ilha da Moela (arrasto #3) ocorria na época a deposição dos resíduos das dragagens do canal do porto de Santos para que este continuasse sendo navegável. O sedimento dragado sofre influência direta do estuário de Santos, que é relatado pela literatura como sendo um local afetado pela presença de HCB (LAMPARELLI, 2001). Porém, para os dias de hoje, os resultado das análises para o EIA local (estudo de impacto ambiental para a volta das dragagens) não se mostram conclusivos para a localidade[2].

Uma das principais características do HCB, por ser resistente à degradação e possuir uma alta taxa de volatilização, é a ampla distribuição deste composto por diversos compartimentos ambientais podendo ser encontrado no ar, em longas distâncias das fontes de emissão, ou adsorvido em partículas de sedimentos e matéria suspensa (TOLEDO, 2001). A presença do composto na região pode ser proveniente principalmente dos lançamentos antigos e disposição indevida em lixões e áreas interiores às indústrias, que são volatilizados e posteriormente depositados via seca ou através de chuvas. Dentre as áreas contaminadas por HCB na Baixada Santista estão as unidades da Rhodia – Usina Química de Cubatão, Perequê, Km 67, Km 69, Quarentenário, Plantas industriais 5 e 6.

No lixão de Pilões, onde os resíduos foram enterrados juntamente com resíduos domésticos são encontrados níveis de HCB na ordem de $mg.L^{-1}$, quando o nível máximo estabelecido pelo CONAMA é de 50 $\mu g.L^{-1}$ (CONAMA, 2005).

As concentrações apresentadas para os músculos dos peixes no presente trabalho estão abaixo dos dados fornecidos por LAMPARELLI (2001), que encontrou para as amostras de peixe uma concentração máxima de 19,0 $ng.g^{-1}$ de peso úmido, a concentração máxima no presente trabalho mostra-se em 5,58 $ng.g^{-1}$ de peso úmido para CaSp 2 M, sendo que as outras amostras apresentam uma concentração de 3,42 para CaSp 1 M e 2,25 $ng.g^{-1}$ de peso úmido para CaSp 3 M. A TABELA 4.3. fornece valores para acumulação de HCB para diversos locais, pode ser observado valores ligeiramente menores se comparados com o bagre do Lago Tai e da Baía de Chetumal, porém maiores se comparados com valores da Bélgica ou Turquia. A USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) estabelece como critérios para fins de consumo humano 67,0 $ng.g^{-1}$ por peso seco ou 112,0 $ng.g^{-1}$ por peso

[2] Jornal A Tribuna Digital, acesso dia 31/09/2005. Notícia exibida dia 15/07/2005.

úmido (estimado para tecido com 60% de H_2O), pela análise da mesma tabela, os valores para os músculos da CaSp foram menores do que o máximo permitido pela agência citada.

TABELA 4.3: Concentração de HCB em ng.g^{-1} peso úmido e em ng.g^{-1} lipídios em peixes de diversas localidades.

Espécie	Localidade	Conc. (ng.g^{-1})	Tecido	Autor
Cathorops spixii	Santos, Brasil	2,25 - 5,58 (p.u.)	músculo*	presente estudo
Ariopsis assimilis	Baía Chetumal, México	5,99 (p.u.)	fígado	Norenã-Barroso (2004)
Solea solea	Estuário Western Scheldt, Bélgica	n.d. - 1,8 (p.u.)	fígado	Voorspoels (2004)
Merlangius merlangus	Estuário Western Scheldt, Bélgica	0,94 -5,6 (p.u.)	fígado	Voorspoels (2004)
Acanthobrama marmid	Kahramanmaras, Turquia	0,16 (p.u.) 0,38 (p.u.)	músculo fígado	Erdogrul (2005)
Cathorops spixii	Ilha da Moela,	7,75-12,86 (p.l.)	músculo*	presente estudo
Bagre	Lago Tai, China	14 ± 3,6 (p.l.)	músculo	Nakata (2005)

* mesmas amostras, calculada para peso úmido (p.u.) e peso por lipídios (p.l.)

4.1.2. Mirex

As concentrações encontradas variaram de < 2,22 a 222,17 ng.g^{-1} lipídio. O Mirex foi encontrado principalmente nos peixes do arrasto #1 e #3, sugerindo um aporte continental vindo do emissário, ou do estuário, através dos lixões, para a Baía de Santos. Para a região da Ilha da Moela (#3) pode haver uma introdução a partir de dragagens que naquela época ainda estavam sendo realizadas. As únicas espécies a acumularem o Mirex foi a PaBr e TrLe.

O padrão de acumulação de Mirex não seguiu um padrão que evidenciasse um acúmulo preferencial por algum tecido ou por alguma espécie de peixe e nem evidenciou maior disponibilidade do contaminante em qualquer local estudado, porém, as amostras de músculos foram as que mais freqüentemente se encontraram concentrações de Mirex acima do L.D. Apesar de não estarem presentes em grande número, as amostras de gônadas foram as que mais bioacumularam o Mirex, sugerindo que depois de ingerido, o pesticida seja distribuído pelo corpo de forma diferenciada, como visto na TABELA 4.4.

TABELA 4.4: Concentração de Mirex para peixes amostrados em Santos ($ng.g^{-1}$ lipídio).

PaBr1 M	PaBr1 B	PaBr2 M	PaBr3 M	PaBr3 B	PaBr3 G	TrLe1 G	TrLe3 M	TrLe3 F
5,9	27,77	17,57	11,93	18,55	222,17	222,17	41,29	32,63

A presença desse composto pode se tornar um perigo para as espécies, pois o Mirex causa esterilidade de mamíferos aquáticos e de peixes[3] (Fernícola, 2002), podendo prejudicar a reprodução e a continuidade das espécies estudadas. Foram encontradas duas amostras de peixes com contaminação em suas brânquias, são elas a PaBr 1 B e 3 B, o que pode indicar que o hábito alimentar bentônico das citadas espécies pode influenciar a acumulação do Mirex nos peixes.

Os principais motivos para a persistência do Mirex no meio ambiente são seu K_{ow} alto, da ordem 6,9, que indica sua forte tendência de adsorção à matéria orgânica e ao solo, sua baixa volatilização e seu tempo de meia-vida próximo de dez anos no solo e na água (FERNÍCOLA, 2002). O fato de estar fortemente ligado aos sedimentos marinhos de regiões estuarinas contaminadas torna as dragagens no canal de Santos (planejadas para recomeçarem no início de novembro de 2005[4]) uma possível fonte potencial de contaminação deste composto para os seres que habitam a região sob influência do estuário e Baía de Santos.

Mesmo não sendo comumente encontrado nas águas, o trabalho realizado pela NOAA em 1995, com mexilhões (organismo filtrador) coletados da Baía de Santos

[3] Estudo feito em esturjão Branco (D*elphinapterus leucas)*

[4] A Tribuna digital, acesso dia 02/11/2005, notícia publicada dia 25/10/2005.

encontrou 310 $ng.g^{-1}$ peso seco. Trabalho semelhante realizado por LAMPARELLI (2001), não registrou concentrações acima do L.D. para as amostras de água, sedimento e organismos. MATOS (2002) relatou uma concentração de <0,20 $ng.g^{-1}$ peso seco na espécie de macro alga *Ulva fasciata* na praia do milionário, Baía de Santos. A legislação brasileira permite um valor máximo para esse composto de 1 ng. L^{-1} (BRASIL, 1986) para a água. A TABELA 4.5 mostra valores de ingestão diária temporal conforme alguns órgãos internacionais.

TABELA 4.5: Ingestão diária temporal para Mirex.

Agência/ Fonte	Meio	Nível
Canadá /Saúde	Peixes	0,1 µg. Kg^{-1}
Canadá /Saúde	Todas as fontes	0,007 µg. Kg^{-1}
Canadá /MAE*	Peixes	> 0,1 $\mu g.g^{-1}$ para consumo ocasional < 0,1 $\mu g.g^{-1}$ para consumo irrestrito
Canadá /Saúde	Água potável	Não existe valor
FDA	alimentos	100 ppt

* MAE: Ministério do Ambiente e Energia, Canadá

FONTE: Contaminant Profiles (FERNÍCOLA, 2002).

O uso mais típico do Mirex foi para a agricultura, como exterminador de formigas, sendo esta sua principal fonte de contaminação para o meio ambiente. Outra fonte de emissão de resíduos de Mirex são os aterros ou lixões, já que o Mirex, por sua alta resistência à pirólise foi usado como retardante de chamas em roupas, materiais plásticos e borrachas. Sua pirólise leva à formação de HCB (FERNÍCOLA, 2002).

4.1.3. HCHs

O padrão encontrado de distribuição para os isômeros do HCH foi bastante variável para as espécies estudadas, mesmo em pequenas proporções não apresentaram uma similaridade ao produto técnico vendido comercialmente (LAMPARELLI, 2001). As concentrações de HCHs variaram de 8,92 a 103,04 $ng.g^{-1}$ lipídio. A distribuição total não se apresentou de forma constante nas amostras, porém ocorreu com maior freqüência nas amostras da região do arrasto #3. Pela análise da TABELA 4.6, pode-se observar que há o predomínio de um único isômero de HCH em cada uma das amostras analisadas que se apresentaram acima do L.D. Não necessariamente a acumulação ocorreu pelo isômero de maior proporção no produto técnico vendido comercialmente.

Apesar de terem sido encontrados isômeros de HCH nas amostras analisadas, pode-se verificar pela TABELA 4.7, que as mesmas se encontram abaixo do nível permitido para consumo humano diário conforme determina a USEPA, (LARINI, 2001).

TABELA 4.6: Concentração de HCH por $ng.g^{-1}$ lipídio e isômero encontrado nas amostras de peixe da Baixada Santista.

	$ng.g^{-1}$ lipídio	Isômeros
PaBr 1 F	45,17	β-HCH
PaBr 2 M	13,44	γ-HCH
PaBr 2 G	67,49	γ-HCH
PaBr 3 M	8,92	β-HCH
Pa Br 3 B	40,82	β-HCH
TrLe 1 F	59,38	γ-HCH
TrLe 3 B	57,07	γ-HCH
CaSp 1 M	17,19	γ-HCH
CaSp 1 B	12,31	α-HCH
CaSp 3 F	103,04	γ-HCH
CaSp 3 B	18,49	γ-HCH

TABELA 4.7: Limites aceitáveis de HCHs para consumo humano e % do produto técnico comercial

Isômero	USEPA (ng. g^{-1})	Técnico (%)
α-HCH	17	65
β-HCH	60	12
δ-HCH	60	8
γ-HCH	83	13
ε-HCH	-	2

Em estudos anteriores já foram relatados a presença dos compostos nos sedimentos da região. Em 1974, eram encontradas concentrações médias de 0,001 a 0,24 μg. L^{-1} de água, na baía e estuário, respectivamente (TOMMASI, 1979). LARINI (2001) relata o encontro de HCH em amostras de sedimento do estuário, bacia do Rio Cubatão, e Zona Marinha Adjacente com concentrações podendo ser vistas na TABELA 4.8. Das 63 amostras de sedimentos analisados por LARINI (2001), em 41% delas foram detectadas a presença de α-HCH, 8% de β- e δ-HCH e 32 % de γ-HCH, mas para os organismos, nenhuma das 161 amostras apresentaram-se acima do L.D.

TABELA 4.8: Resíduos de HCH encontrados em sedimentos da Baixada Santista, em ng. g^{-1}. (LARINI, 2001)

Isômero	Bacia do Cubatão	Rio S^{to} Amaro*	Baía de Santos	Ilha da Moela
α-HCH	2,9 - 3,6	130	< 1,0	1700
β-HCH	<1,0	260	< 1,0	450
δ-HCH	<1,0 -1,5	410	< 1,0	130
γ-HCH	<1,0 -19	400	< 1,0	450

O fato destes compostos serem pouco lixiviados faz com que a maior parcela de distribuição destes compostos pelo meio ambiente aconteça através da sua volatilização, principalmente nas zona tropicais, como antes afirmado por IWATA (1993) em estudo na qual foram encontrados maiores concentrações de HCH na atmosfera de localidades em baixa latitudes que em médias e altas latitudes, padrão este que se inverteu quando analisadas as águas.

4. 1. 4 DDTs

A maioria das amostras, 21 dos 32 peixes analisados apresentou alguma presença do DDT e seus metabólitos, com concentração de DDT total[5] que variaram entre 18,92 e 690,29 $ng.g^{-1}$ lipídio. Pela análise da TABELA 4.9, as espécies mais contaminadas foram a PaBr (Maria-Luísa), com nove das 12 amostras apresentando indícios de DDTs. A CaSp (bagre) com sete das nove amostras apresentando positivo para a análise, o TrLe (Peixe-espada) apresentou sinais de contaminação em cinco das 11 amostras. Essas diferenças na acumulação dos diferentes peixes sugere que a diferença entre os hábitos alimentares e características de vida dos mesmos, a diferença na acumulação de gordura corporal e a diferença na distribuição metabólitos do DDT pelos diferentes órgãos pode ser decisiva na diferença encontrada.

TABELA 4.9: Concentrações de DDTs totais ($ng.g^{-1}$ lipídio) para os peixes coletados em Santos.

	# 1	# 2	# 3
Paralonchurus brasiliensis			
músculo	76,10	18,92	46,44
brânquias	64,91	248,50	122,73
fígado	118,68	< L.D.	18,96
gônadas	216,27	< L.D.	< L.D.
Trichiurus lepturus			
músculo	< L.D.	61,19	< L.D.
brânquias	690,29	< L.D.	< L.D.
gônadas	319,57	< L.D.	< L.D.
fígado	362,69	191,18	< L.D.
Cathorops spixii			
músculo	102,39	371,82	98,71
brânquias	414,11	124,32	317,74
fígado	< L.D.	< L.D.	100,45

Baseado na apresentação das concentrações encontradas neste trabalho (TABELA 4.9) com outros estudos pode-se concluir que apesar de afetada pela poluição marinha orgânica, os indícios locais se mostram menores se comparados com outros locais no mundo. Na China, no Lago Tai, foram encontradas concentrações de 1000 $ng.g^{-1}$ lipídio de

DDTs totais (somente 31 $ng.g^{-1}$ lipídio de p, p´- DDT) para o bagre e 1800 $ng.g^{-1}$ lipídio de DDTs totais (sendo 1000 de p, p´- DDT) para o *Trichiurus japonicus* (NAKATA, 2005). Se comparado com as concentrações nos peixes na Baía de Chetumal, México, onde continua a aplicação de DDT para combater vetores de doenças tropicais (Cevallos, 2005), o fígado do bagre *Ariopsis assimilis* com 23,12 $ng.g^{-1}$ peso seco, tem valores superiores aos peixes de Santos, com 8,23 para CaSp 1 F, 3,04 para PaBr 1 F, 5,80 para TrLe 1 F e 2,29 para TrLe 2 F, todos valores em $ng.g^{-1}$ peso seco.

Quando comparados com países que não fazem mais aplicações de DDT, os valores tentem a ficar mais próximos ou superiores. Para os músculos de corvina, foi detectada uma concentração que varia de 6,1 a 29,5 $ng.g^{-1}$ peso úmido enquanto para a Tilápia sp. de 6,8 a 31 $ng.g^{-1}$ peso úmido para Salton Sea, Califórnia, EUA (SAPOZHNIKOVA, 2004). Os valores para os músculos do presente trabalho variaram de 5,14 a 24,59 $ng.g^{-1}$ para a PaBr, enquanto para o CaSp variou de 118,53 a 224,26 $ng.g^{-1}$ peso úmido e para TrLe ficou em 34,04 $ng.g^{-1}$ peso úmido. LEAH, R. T. (1997) encontrou valores de 3,4 ± 0,6 $ng.g^{-1}$ peso úmido para *Platichys flesus* e 18,4 ± 17 $ng.g^{-1}$ peso úmido para *Merlangius merlangus* no Estuário de Mersey, UK e relata um decréscimo neste valor ao longo dos anos.

As espécies de peixes da Baía de Santos apresentaram sinais de contaminação por DDTs com concentrações geralmente maiores do que as alcançadas para outras localidades estudadas no presente trabalho, sugerindo que o emissário submarino de Santos tenha um papel importante para a dissipação do composto pela baía. Fato este relatado por MATOS (2002), que encontrou resíduos de DDTs nas amostras de sedimento da região com valores de 10,62 $ng.g^{-1}$ peso seco na saída do emissário submarino, e valores que variam de 5,11 (rio Cubatão) a 18,12 $ng.g^{-1}$ peso seco (Canal da COSIPA).

---

[5] O total de DDTs inclui a soma das concentrações de p, p´-DDT, o ,p´-DDE, p, p´-DDE, o, p´-DDD e p, p´-DDD.

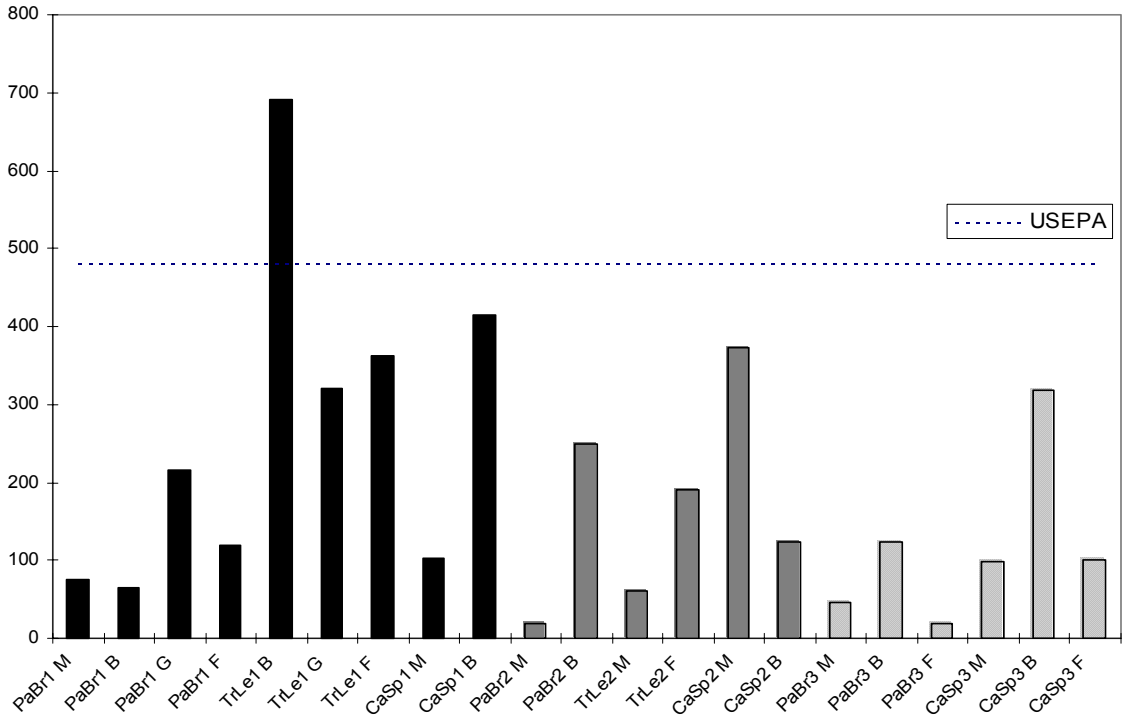


Figura 4.1: Padrão de distribuição de DDTs para os diversos tecido que apresentaram níveis maiores que o L.D. A linha pontilhada apresenta o nível de consumo permitidos pela USEPA (ng.g^{-1} lipídio), cálculo feito considerando tecido com 50% de lipídio.

Se comparados os tecidos de PaBr (Maria-Luísa), as amostras de brânquias geralmente apresentam-se com concentrações maiores se comparados com os músculos (são os únicos que apresentam concentrações acima do L.D. nas três amostragens) sugerindo que a via principal de entrada para o contaminante é a respiração.

Para a espécie de bagre estudada, a acumulação ocorreu principalmente nas brânquias e nos músculos e em concentração geralmente maior que as concentrações encontradas para PaBr, sugerindo que os hábitos bentônicos das CaSp são significativos para a acumulação dos DDTs. Os sedimentos apresentam-se como uma fonte primária destes compostos para a natureza, com K_{ow} da ordem de 6,18, 7,00 e 6,20 para DDT, DDE e DDD respectivamente (JESUS, 2001). As maiores concentrações para DDTs totais ocorreram para os Peixes-espada da localidade #1, que sugere a disponibilidade dos DDTs também pela coluna de água, pouco dissolvido na água, mas na forma de material

particulado, plânctons e peixes menores já que este possui um K_{oc} da ordem de 5,38, 6,64 e 5,89 para DDT, DDE e DDD respectivamente.

Quando se fala da contribuição individual de cada um dos congêneres do DDT para a contaminação local, os grandes contribuintes para os valores encontrados são dados pelo DDE e pelo DDD[6] e não pelo DDT, como mostra a TABELA 4.10. O precursor sofre a biotransformação para seus metabólitos, portanto são mais encontrados. Ao longo dos anos, se não houver novas introduções, a tendência da acumulação para os DDTs totais é a diminuição da concentração do DDT e aumento da concentração do DDE ou do DDD, dependendo das condições oxidativas ou redutivas do ambiente, respectivamente. Entretanto novas descargas de DDT no ambiente podem ocorrer tendo em vista novos focos de epidemia de malária pelo mundo, seu controle feito com o uso do pesticida em países em desenvolvimento.

Uma das maneiras de avaliação da entrada cronológica de DDTs no ambiente estudado é o uso de índices determinados pelas razões Σ DDT / Σ DDTs (NHAN, 1999; NHAN, 2001; MATOS, 2002). Quando avaliados os casos de introdução de DDT no ambiente, são atribuídos valores entre 0,18 e 0,30 para usos recentes de DDT, portanto, os valores mostrados na TABELA 4.11 sugerem que não foram feitas aplicações de DDT recentemente na região, dados da SUCEN mostram que a última aplicação do inseticida foi no ano de 1997 (YOGUI, 2001) e esta, estes dados estiveram de acordo com dados de MATOS (2002) e LAMPARINI (2001) que não encontraram vestígios de DDTs nas localidades da baía.

[6] Concentração de DDE e DDD é a soma de op´- e pp´- dos respectivos congêneres.

TABELA 4.10: Concentração individual de DDTs e seus metabólitos em diferentes tecidos de peixes coletados em Santos (ng.g^{-1} lipídio)

	PaBr1 M	PaBr1 B	PaBr1 G	PaBr1 F	PaBr2 M	PaBr2 B	PaBr2 G	PaBr2 F	PaBr3 M	PaBr3 B	PaBr3 G	PaBr3 F
pp'-DDT	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
pp'-DDE	< L.D.	64,91	127,29	52,50	< L.D.	248,5	< L.D.	< L.D.	17,72	< L.D.	< L.D.	18,96
op'-DDE	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
pp'-DDD	76,10	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
op'DDD	< L.D.	< L.D.	< L.D.	66,17	18,91	< L.D.	< L.D.	< L.D.	17,56	122,72	< L.D.	< L.D.
Σ DDTs	**76,10**	**64,91**	**127,29**	**118,67**	**18,91**	**248,5**	**< L.D.**	**< L.D.**	**35,28**	**122,72**	**< L.D.**	**18,96**

	TrLe1 M	TrLe1 B	TrLe1 G	TrLe1 F	TrLe2 M	TrLe2 B	TrLe2 G	TrLe2 F	TrLe3 M	TrLe3 B	TrLe3 F
pp'-DDT	< L.D.	77,43	97,33	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
pp'-DDE	< L.D.	117,62	152,13	185,38	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
op'-DDE	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
pp'-DDD	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
op'DDD	< L.D.	427,62	< L.D.	177,31	61,19	< L.D.	< L.D.	191,18	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Σ DDTs	**< L.D.**	**622,67**	**249,57**	**362,69**	**61,19**	**< L.D.**	**< L.D.**	**191,18**	**< L.D.**	**< L.D.**	**< L.D.**

	CaSp1 M	CaSp1 B	CaSp1 F	CaSp2 M	CaSp2 B	CaSp2 F	CaSp3 M	CaSp3 B	CaSp3 F
pp'-DDT	< L.D.	< L.D.	< L.D.	152,48	< L.D.	< L.D.	< L.D.	26,41	< L.D.
pp'-DDE	17,64	< L.D.	< L.D.	38,04	< L.D.	< L.D.	46,85	58,29	< L.D.
op'-DDE	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	21,10	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
pp'-DDD	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	20,42	< L.D.	< L.D.	44,17	< L.D.
op'DDD	60,10	322,88	8,23	91,21	< L.D.	< L.D.	51,85	< L.D.	10,45
Σ DDTS	**77,74**	**322,88**	**8,23**	**317,90**	**41,52**	**< L.D.**	**98,70**	**128,87**	**10,45**

TABELA 4.11: Amostras que contém Σ DDT acima do L.D. e suas razões Σ DDT / Σ DDTs.

	TrLe1 B	TrLe1 G	CaSp2 M	CaSp3 B
Σ DDT	77,43	97,33	152,48	21,85
Σ DDTs*	622,67	249,57	371,90	128,51
Σ DDTs / Σ DDTs*	0,12	0,39	0,41	0,17

Σ DDTs*: DDTs + DDEs + DDDs

Corroborando as afirmações anteriores, BORREL & AGUILAR (1987) assumem para valores acima de 0,60 da razão Σ DDE + Σ DDD / Σ DDTs uma contaminação antiga por DDT, a Figura 4.2. refere-se a estes valores e como observado, todas as amostras encontram-se acima de 0,6, esta razão sugere que os lançamentos de DDT no ambiente não são recente.

As amostras que tiveram predomínio dos metabólitos DDE, DDD ou ambos, não necessariamente foram formados nos corpo dos referidos peixes por vias redutivas (DDD) ou vias oxidativas (DDE), esses compostos também se encontram disponíveis no ambiente, dependendo das condições ambientais.

Pela sua característica inseticida, prolongada ação residual, baixa toxicidade para os mamíferos e baixo custo fizeram com que o uso de DDT no mundo ocorresse de forma indiscriminada como praguicida em agricultura e no controle de pragas através de programas de saúde pública. Somente os EUA aplicaram nas suas lavouras cerca de 1 bilhão de toneladas de DDT até 1972, data da proibição local ao uso do inseticida (AMBIENTE BRASIL, 2005). O Brasil aboliu seu uso agrícola em 1985, mas continuou sua utilização até 1997 para controle da malária e leishmaniose, sob supervisão da FUNASA (Fundação Nacional de Saúde). Porém, o Brasil pediu à ONU autorização para uso do DDT na produção de DICOFOL, um pesticida utilizado na plantação de cítricos (CEVALLOS, 2005) que contém resíduos de DDT como impureza (D´AMATO, 2002), contribuindo para a emissão do poluente.

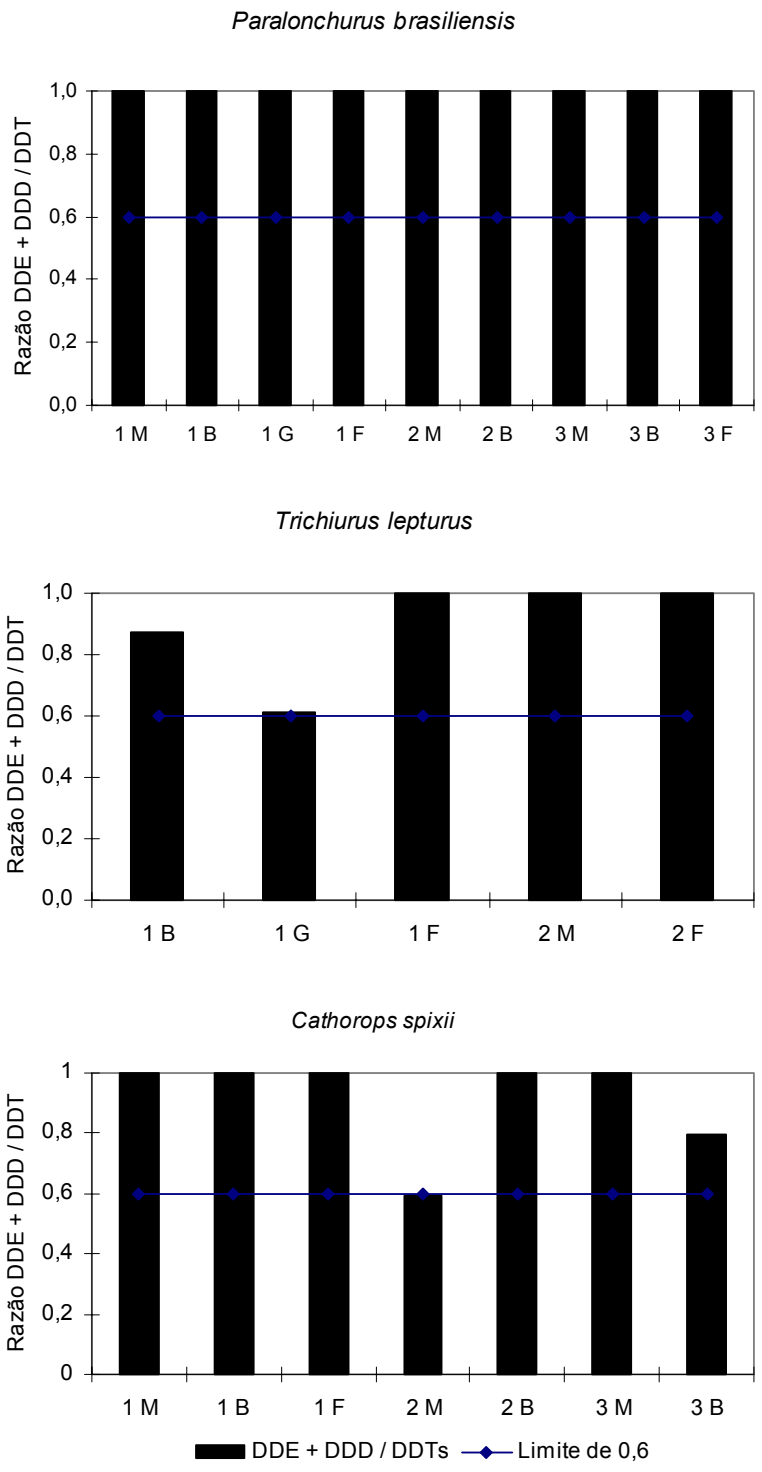


Figura 4. 2: Razões entre Σ DDE + Σ DDD / Σ DDTs, as amostras com valores acima da linha de 0,60 sugerem contaminação antiga por DDT.

Diversos países aboliram o uso do DDT a partir da década de 1970, porém, pela Conferência das Nações Unidas de dezembro de 2000, o DDT deixa a lista dos compostos totalmente proibidos, principalmente pela baixa toxicidade aos humanos, para o controle de vetores. Atualmente alguns países ainda fazem uso para controle de vetores transmissores de doenças tropicais como a malária, tifo, dengue e febre amarela. Entre eles encontram-se o México, a Venezuela, Equador e Costa Rica entre outros da África e Ásia. O fato de ocorrer DDTs na Baixada Santista demonstra que seu uso foi bastante pronunciado e de grande importância na região. MATOS (2002) afirma que a última aplicação de DDT na região de Cananéia e possivelmente em todas as demais regiões de coordenação da regional de São Vicente da SUCEN foi em dezembro de 1997 (YOGUI, 2001), sendo posteriormente substituído. Além disto, o fato do uso indiscriminado em todo o resto do mundo, as contribuições atuais, apesar de não serem grandes como as passadas, também contribuem para o acúmulo atual deste componente sintético no ambiente, inclusive em Santos, ora por deposição atmosférica, ora por usos indevidos ou re-suspensão de sedimentos, expondo a biota aos pesticidas novamente.

TABELA 4. 12: Concentração total ($ng.g^{-1}$) para pesticidas organoclorados em peixes da Baixada Santista.

	PaBr1 M	PaBr1 B	PaBr1 G	PaBr1 F	PaBr2 M	PaBr2 B	PaBr2 G	PaBr 2 F	PaBr3 M	PaBr3 B	PaBr3 G	PaBr3 F
Σ **DDTs**	76,10	64,91	127,29	118,67	18,92	248,50	<L. D.	<L. D.	46,44	122,73	<L. D.	18,96
Σ **HCHs**	<L. D.	<L. D.	<L. D.	45,14	13,44	<L. D.	67,49	<L. D.	8,92	40,82	<L. D.	40,82
Mirex	5,90	27,77	<L. D.	<L. D.	17,57	<L. D.	<L. D.	<L. D.	11,93	18,55	222,17	<L. D.
HCB	12,86	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.
Σ Pesticidas	**85,13**	**92,68**	**127,29**	**163,81**	**49,93**	**248,50**	**67,49**	**<L. D.**	**67,29**	**182,10**	**222,17**	**59,78**

	TrLe1 M	TrLe1 B	TrLe1 G	TrLe1 F	TrLe2 M	TrLe2 B	TrLe2 G	TrLe2 F	TrLe3 M	TrLe3 B	TrLe3 F
Σ **DDTs**	<L. D.	690,29	319,57	363,69	61,19	<L. D.	<L. D.	191,18	<L. D.	<L. D.	<L. D.
Σ **HCHs**	<L. D.	<L. D.	<L. D.	59,38	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	57,07	<L. D.
Mirex	<L. D.	<L. D.	222,17	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	41,29	<L. D.	32,63
HCB	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.
Σ **Pesticidas**	**<L. D.**	**690,29**	**541,74**	**422,07**	**61,19**	**<L. D.**	**<L. D.**	**191,18**	**41,29**	**57,07**	**32,63**

	CaSp1 M	CaSp1 B	CaSp1 F	CaSp2 M	CaSp2 B	CaSp2 F	CaSp3 M	CaSp3 B	CaSp3 F
Σ **DDTs**	102,39	414,11	<L. D.	371,82	124,32	<L. D.	98,70	317,74	100,45
Σ **HCHs**	17,19	12,31	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	18,49	103,04
Mirex	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.	<L. D.
HCB	12,86	82,56	**<L. D.**	19,57	<L. D.	<L. D.	7,75	94,47	<L. D.
Σ **Pesticidas**	**132,44**	**508,98**	**<L. D.**	**319,39**	**124,32**	**<L. D.**	**106,45**	**430,70**	**203,49**

4.2. PCBs

A acumulação dos PCBs totais nos peixes analisados seguiu a tendência mostrada por alguns outros autores como SOLÉ (2001) e STEFANELLI (2004) de maior acumulação dos analitos em tecidos na qual há maior concentração de gordura e portanto, as amostras de músculos sempre mostraram menor tendência a acumulação. A única espécie de peixe em que houve mudança neste comportamento foi a CaSp; os tecidos CaSp 1 F, CaSp 2 B não registraram níveis de PCBs acima do L.D. e CaSp 3, que apesar de conter todas os tecidos acima do L.D., apresentou concentração de contaminantes maior para o músculo que para o fígado, ocorrido também para peixes analisados por ERDOGRUL (2005) para peixes de Kahramanmaras, Turquia. Os valores por ele reportados são de 165 e 73 $ng.g^{-1}$ lipídio para o músculo e fígado da *Cyprimus carpio*, e 312 e 123 $ng.g^{-1}$ lipídio para a S*ilurus glanis*. Os valores, assim como a distribuição para os peixes do presente estudo podem ser vistos na Figura 4. 3.

A tendência de menor acúmulo de PCBs nos músculos não foi observada somente para a espécie CaSp das três localidades (TABELA 4.13), possivelmente isso ocorreu devido as amostras desta espécie apresentarem a menor relação peso/ tamanho do conjunto. Conforme SOLÉ (2001) a bioacumulação nos músculos tende a decrescer quando a relação peso/ tamanho aumenta, isto por causa do aumento das atividades metabólicas dos peixes.

TABELA 4.13: Padrão de acumulação de PCBs para diferentes peixes

PaBr	M < F < B < G	Presente estudo
TrLe	M ≈ G < F < B	Presente estudo
CaSp	F < M < B	Presente estudo
XiGl	M ≈ G < F << Blubber	Stefanelli (2004)
MaMo	M << B ≈ tubo dig. << F	Solé (2001)

XiGl: *Xiphias gladius,* MaMo: *Mora moro*

Bioacumulação semelhante ao TrLe da Baixada Santista foi identificada para o *Xiphias gladius* do Mediterrâneo. Nas demais espécies estudadas e na *Mora moro*, o padrão de bioacumulação mostra-se diferente, sugerindo que a tendência de acumulação nos peixes

não se dá somente em termos da concentração de lipídios, mas também pela forma de vida das espécies que podem expor diferentes tecidos à acumulações diferenciadas. As brânquias, por exemplo, mostraram-se importante meio de bioacumulação de PCBs, isto porque o processo respiratório dos peixes ocorre pelo processo de partição da água por este tecido, colocando-o em contato direto com seus contaminantes. No caso da *Mora moro*, a presença de organoclorados no tubo digestivo reflete que os hábitos bentônicos da espécie são decisivos na acumulação para este tecido.

Quando são feitas as comparações entre as concentrações encontradas neste trabalho com outros estudos verifica-se que Baía de Santos é afetada pela poluição industrial. Os indícios de poluição local se mostram parecidos ou às vezes superiores se comparados com outros locais de desenvolvimento industrial parecido. NAKATA (2005) encontrou no Lago Tai, China, valores de PCBs totais na ordem de 180 ± 71 $ng.g^{-1}$ lipídio no músculo dos bagres, enquanto para o *Trichiurus japonicus* e *Strongylura anastomella* a concentração de 27 e 59 $ng.g^{-1}$ lipídio respectivamente. Para os músculos da PaBr encontrou-se valores entre 95 e 197 $ng.g^{-1}$ lipídio, do TrLe entre 32 e 328 $ng.g^{-1}$ lipídio e para o bagre entre 73 e 170 $ng.g^{-1}$ lipídio. Estudos no litoral paquistanês encontraram PCBs que variam na ordem de 0,2 a 5,8 $\mu g.g^{-1}$ lipídio na maioria dos casos, isto devido às descargas industriais e das refinarias de óleo situadas na região de Korangi Creek (MUNSHI, 2004), valores superiores aos encontrados neste estudo.

NOREÑA-BARROSO (2004) encontrou no fígado do bagre *Ariopsis assimilis* da Baía de Chetumal, México uma concentração de 139,14 ± 210,17 $ng.g^{-1}$ peso seco, valores estes superiores aos peixes de Santos que apresentam valores entre 3,10 e 8,22 para a PaBr, entre 1,74 e 11,82 para o TrLe e entre n.d. e 1,43 para o CaSp, todos valores em $ng.g^{-1}$ peso seco para fígado. Neste mesmo trabalho, é descrita uma concentração de 760 $ng.g^{-1}$ peso seco para o fígado de peixes em Tampa Bay, EUA (Mc Cain, 1996 apud NOREÑA-BARROSO, 2004).

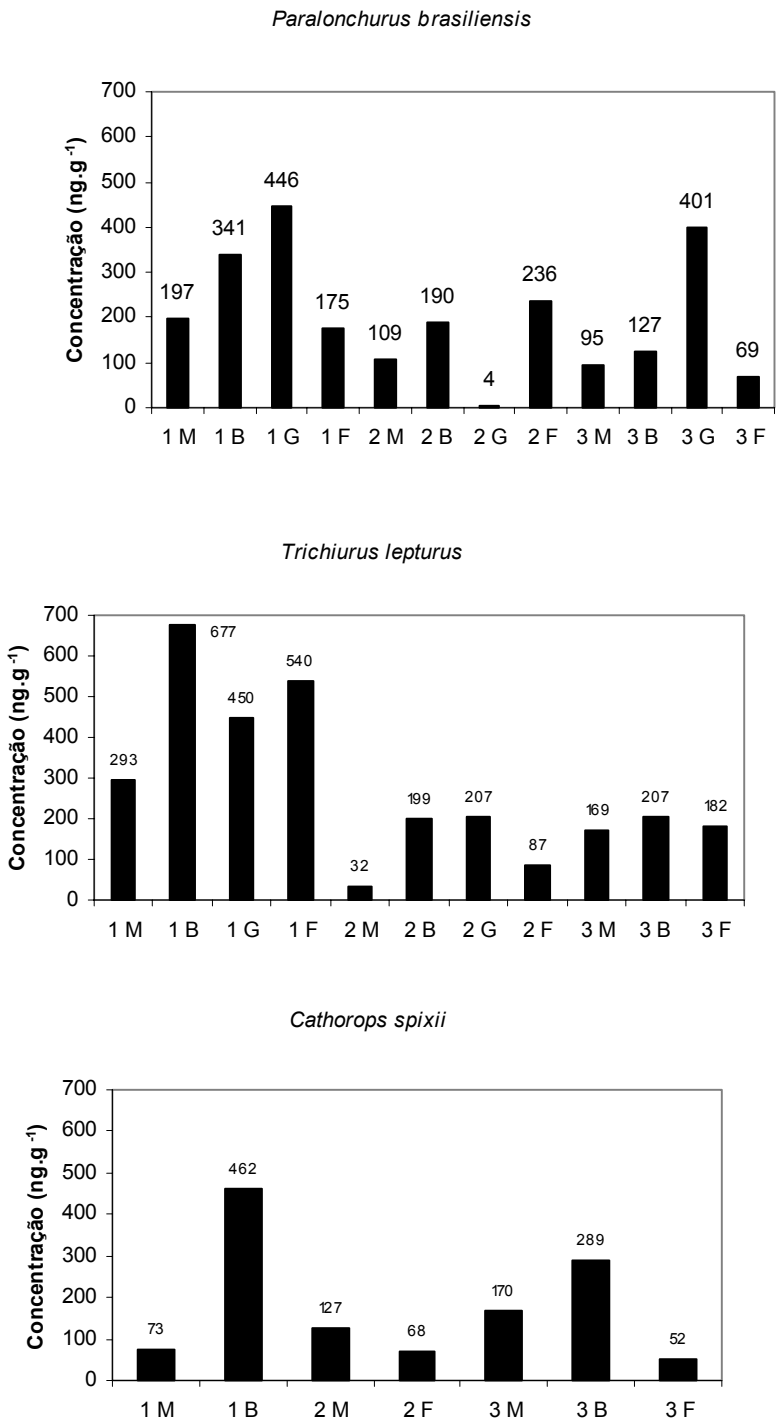


Figura 4. 3: Concentração de PCBs totais em tecidos de peixes de Santos (ng.g^{-1} lipídio).

TABELA 4.14: Concentração dos congêneres de PCBs e equivalentes em Aroclor (ng.g^{-1} lipídios) em amostras de *Paralonchurus brasiliensis* **coletadas em Santos.**

	PaBr1 M	PaBr2 M	PaBr3 M	PaBr1 B	PaBr2 B	PaBr3 B	PaBr1 G	PaBr2 G	PaBr3 G	PaBr1 F	PaBr2 F	PaBr3 F
PCB 18	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	95,19	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	19,75
PCB 26	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	66,48	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 44	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	95,19	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	19,75
PCB 49	< L.D.	10,62	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	40,14	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 52	< L.D.	18,08	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	70,48	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 87	26,80	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	80,23	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 101	37,25	14,67	< L.D.	59,61	< L.D.	< L.D.	64,12	< L.D.	< L.D.	28,47	48,92	< L.D.
PCB 105	25,97	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 110	< L.D.	29,45	< L.D.	135,38	< L.D.	65,24	< L.D.	< L.D.	< L.D.	39,68	98,19	< L.D.
PCB 118	< L.D.	< L.D.	18,02	< L.D.	< L.D.	< L.D.	47,24	< L.D.	< L.D.	30,26	< L.D.	29,07
PCB138/160	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	14,66	< L.D.	< L.D.
PCB 149	11,45	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 151	59,36	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 153	14,61	21,81	47,78	100,46	< L.D.	55,95	< L.D.	< L.D.	85,29	48,62	89,19	< L.D.
PCB 157	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	24,52	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 169	< L.D.	5,55	4,47	< L.D.	< L.D.	< L.D.	28,04	< L.D.	118,51	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 170	< L.D.	8,46	9,14	9,17	< L.D.	5,32	< L.D.	4,46	119,50	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 173	22	< L.D.	7,48	< L.D.	< L.D.	< L.D.	24,4	< L.D.	77,73	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 180	< L.D.	< L.D.	< L.D.	36,02	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	13,29	< L.D.	< L.D.
PCB 195	< L.D.	< L.D.	2,27	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 209	< L.D.	< L.D.	5,61	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Σ PCBs	197,44	108,64	94,77	340,64	190,38	126,51	445,65	4,46	401,03	174,98	236,30	68,57
Equiv 1254	370,91	200,06	139,11	624,63	402,49	256,22	779,47	-	180,32	341,84	499,58	144,97
Equiv. 1260	325,56	98,43	124,67	449,57	-	134,20	140,44	9,77	448,54	230,06	302,49	-

TABELA 4.15: Concentração dos congêneres de PCBs e equivalentes em Aroclor (ng.g^{-1} lipídios) em amostras de *Trichiurus lepturus* **coletadas em Santos.**

	TrLe1 M	TrLe1 B	TrLe1 G	TrLe1 F	TrLe2 M	TrLe2 B	TrLe2 G	TrLe2 F	TrLe3 M	TrLe3 B	TrLe3 F
PCB 18	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	103,33	< L.D.	46,67	< L.D.	< L.D.
PCB 26	68,24	25,71	35,24	132,41	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 44	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	103,33	< L.D.	46,67	< L.D.	< L.D.
PCB 49	< L.D.	62,86	42,05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	45,29	< L.D.
PCB 52	< L.D.	81,43	73,83	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 87	< L.D.	70,95	59,05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 101	52,94	< L.D.	< L.D.	103,74	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	41,36
PCB 105	< L.D.	46,19	121,43	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 110	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	82,86	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 118	< L.D.	95,71	49,49	83,72	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB138/160	< L.D.	89,05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 149	< L.D.	72,38	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 153	104,71	132,28	69,05	220,22	< L.D.	58,10	< L.D.	56,00	55,56	117,06	89,09
PCB 170	34,12	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	5,71	< L.D.	10,50	20,56	11,76	22,27
PCB 173	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	32,27	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 180	32,94	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	21,90	< L.D.	20,50	< L.D.	32,94	29,09
Σ PCBs	292,95	676,56	450,14	540,09	32,27	168,57	206,66	87,00	169,46	89,99	181,81
Equiv 1254	333,30	1071,16	632,18	861,90	-	298,01	-	118,39	117,46	247,48	275,79
Equiv. 1260	417,44	954,30	525,59	892,91	-	175,22	-	167,55	121,69	328,53	349,43

TABELA 4.16: Concentração dos congêneres de PCBs e equivalentes em Aroclor (ng.g^{-1} lipídios) em amostras de *Cathorops spixii* **coletadas em Santos.**

	CaSp1 M	CaSp1 B	CaSp1 F	CaSp2 M	CaSp2 B	CaSp2 F	CaSp3 M	CaSp3 B	CaSp3 F
PCB 8	47,78	66,18	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 28	< L.D.	< L.D.	< L.D.	7,84	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 44	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	35,28	< L.D.
PCB 49	< L.D.	17,22	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 52	< L.D.	30,98	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 101	< L.D.	62,69	< L.D.	12,31	< L.D.	< L.D.	27,15	25,09	< L.D.
PCB 105	17,25	21,04	< L.D.	14,32	< L.D.	< L.D.	15,14	19,67	< L.D.
PCB 118	< L.D.	39,95	< L.D.	< L.D.	< L.D.	67,92	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 128	< L.D.	< L.D.	< L.D.	14,80	< L.D.	< L.D.	20,24	56,59	< L.D.
PCB138/160	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	8,92	< L.D.
PCB 149	< L.D.	< L.D.	< L.D.	8,02	< L.D.	< L.D.	22,14	27,60	< L.D.
PCB 153	< L.D.	119,37	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	11,96	< L.D.	51,98
PCB 170	< L.D.	1,43	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 173	< L.D.	30,99	< L.D.	69,46	< L.D.	< L.D.	73,43	88,92	< L.D.
PCB 180	7,60	69,12	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 195	< L.D.	2,93	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
PCB 209	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	27,25	< L.D.
Σ PCBs	72,64	461,91	< L.D.	126,75	< L.D.	67,92	170,07	289,33	51,98
Equiv 1254	36,48	513,88	-	104,56	-	143,59	204,32	291,49	109,94
Equiv. 1260	79,89	1125,51	-	229,00	-	314,50	447,50	638,43	240,79

Em um estudo feito por SAPOZHNIKOVA (2004) para peixes de Salton Sea, Califórnia, EUA foram encontradas concentrações que variam de 12,27 a 85,23 $ng.g^{-1}$ peso úmido para o músculo da Corvina e 10,9 a 32,8 $ng.g^{-1}$ peso úmido para o músculo da Tilápia. STEFANELLI encontrou para o *Xiphias gladius* uma concentração que varia de 7,54 a 333,17 $ng.g^{-1}$ peso úmido. No presente estudo as concentrações para músculos em $ng.g^{-1}$ peso úmido variaram de 31,21 a 61,81 para a PaBr, 2,96 a 23,25 para a TrLe e de 19,78 a 48,33 para a CaSp. Como pode ser visto, níveis semelhantes são encontrados na Baixada Santista e em países com desenvolvimento industrial anteriores, mostrando também o alto grau de desenvolvimento que a região chegou.

Na comparação entre os locais, a saída do emissário de Santos apresentou as maiores concentrações de PCBs para todos os tecidos amostrados em relação às outras localidades, com exceção do PaBr 1 F, sugerindo que a localidade #1 está mais afetada pela presença de PCBs que as outras duas. No trabalho realizado pela CETESB no município pôde-se constatar que os níveis encontrados para os sedimentos da região variaram dentro da Baía de Santos entre 0,33 e 174,5 $ng.g^{-1}$ peso seco, sendo este último valor adquirido na saída do emissário de Santos. Outra região amostrada por este estudo com valores entre 0,53 e 1,14 $ng.g^{-1}$ peso seco é a região nas proximidades da Ilha da Moela (LAMPARELLI, 2001). A amostragem de biota foi basicamente de mexilhões da Baía de Santos e Ilha da Moela, e apresentaram valores entre 28,58 e 55,44 $ng.g^{-1}$ peso seco e 13,02 e 15,38 $ng.g^{-1}$ peso seco nas respectivas localidades. PCBs foram encontrados em algas na Baía de Santos (praia do Milionário) com concentrações de 15,83 $ng.g^{-1}$ peso seco para *Ulva fasciata* e 17,73 $ng.g^{-1}$ peso seco para *G. doryphora* (MATOS, 2002).

A Figura 4.4 apresenta a porcentagem de ocorrência dos congêneres de PCBs para as três espécies de peixes analisados. Observa-se que PaBr (Maria-Luísa) acumulou mais o PCB-153 (em 66% das amostras), seguido do PCB-101 e 170 (50%) e em seguida os PCBs 110 (42%), 118, 170 e 173 (33%). O TrLe (Peixe-espada) apresentou um comportamento de acumulação diferente, com o PCB-153 sendo novamente o mais acumulado com 81% das amostras. Em seguida vieram o PCB-170 e o PCB-180 com 53 e 46 % respectivamente e os PCBs 49, 101 e 118 com 27 %. O CaSp (bagre) teve uma acumulação em 56% das amostras para os PCBs 105, 118 e 153, seguido do 101 e do 138 com 43 e 33%. Essas evidências

sugerem que cada espécie assimila e metaboliza os PCBs de forma diferente, independentemente da concentração e do tipo de Aroclor inicialmente introduzido no meio ambiente.

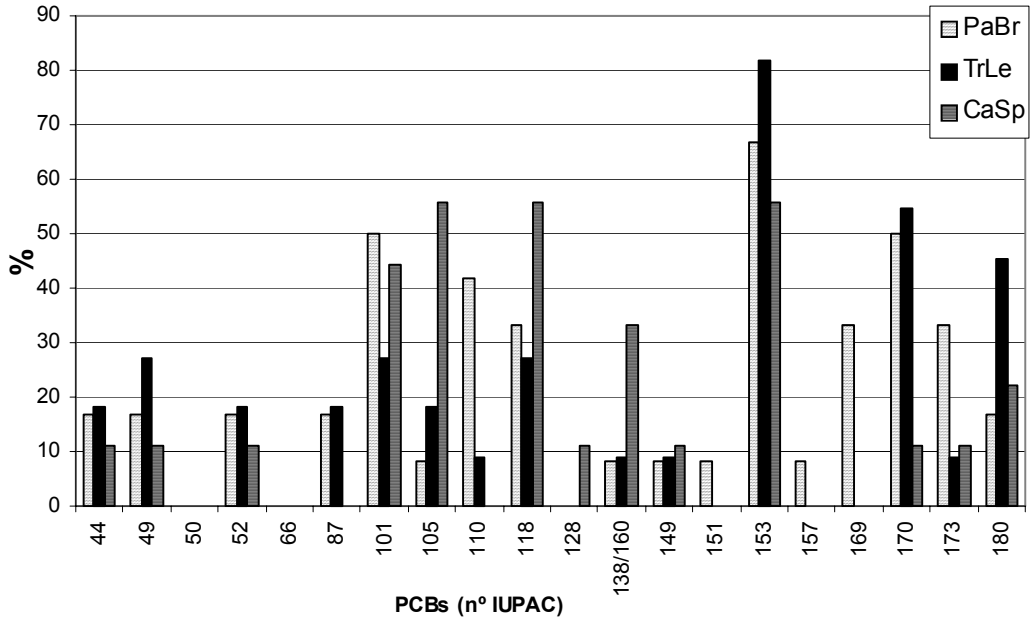


Figura 4. 4: Freqüência de aparecimento dos congêneres de PCBs em cada uma das espécies analisadas de Santos.

Sabe-se que o número de cloros influencia na atividade metabólica e na acumulação dos compostos estudados. Os compostos com menor grau de cloração podem volatilizar e estão mais concentrados nas latitudes medianas, enquanto os PCBs com maior grau de cloração tendem a ficar mais próximos ao local de emissão (SALGADO, 2002). A baixa concentração de PCBs octa e nona clorados sugere que pouco deste congênere foi lançado na região. Pode-se verificar pela Figura 4.5. que compostos com os números de cloro entre 4 e 7 são os predominantes na acumulação pelos peixes, porém suas acumulações variam conforme os diferentes tecidos. Para o músculo, os compostos penta e hexa substituído foram predominantes na acumulação da PaBr e CaSp, enquanto para o TrLe houve o predomínio com os compostos hepta e hexa substituídos respectivamente.

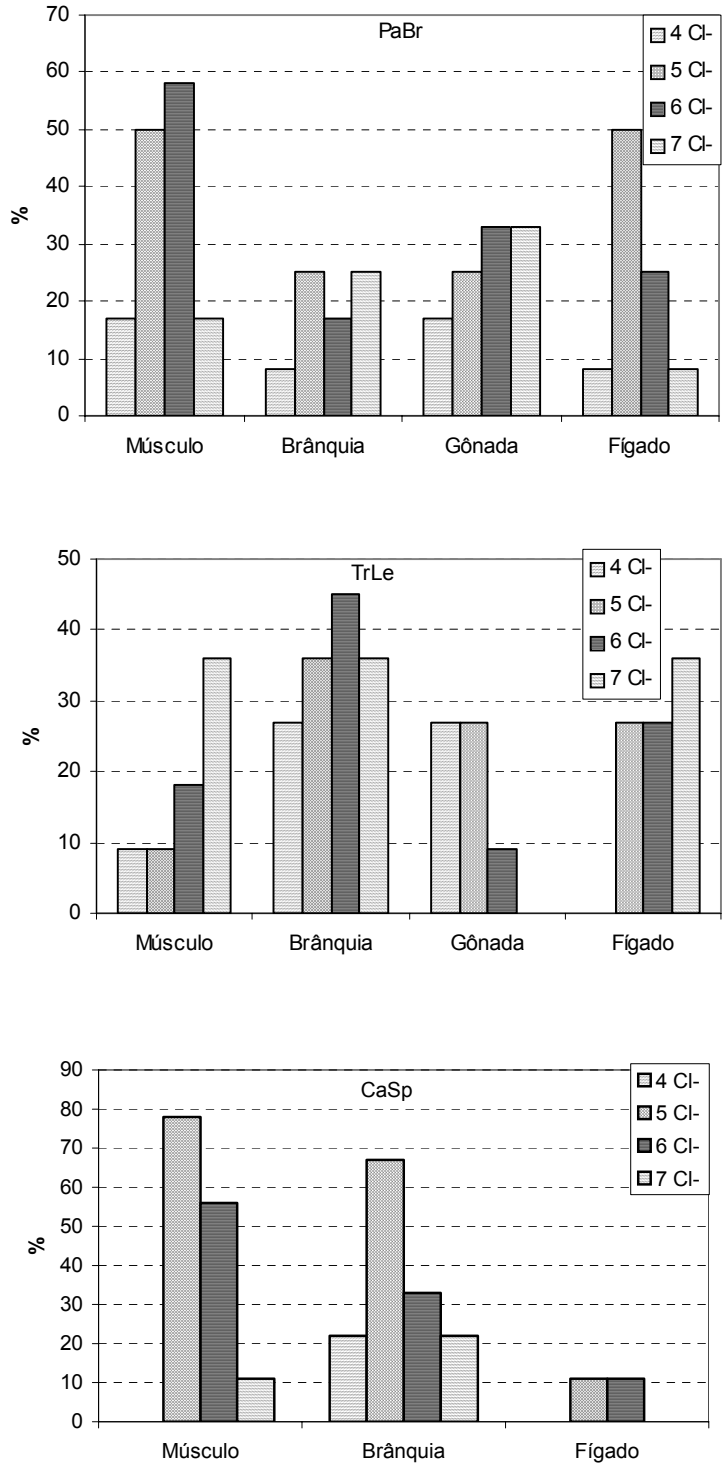


Figura 4. 5: Freqüência de ocorrência de PCBs conforme número de cloros por tecidos dos peixes de Santos.

Nas brânquias, foram encontrados para a PaBr uma porcentagem de acumulação de 24% para os compostos com penta e heptacloros, TrLe com 43 % para o hexa substituído e 36 para o penta e hepta substituídos, na CaSp o penta predominou com 66% de amostras acumuladas. O fígado da PaBr acumulou os compostos pentaclorados em 50 % das amostras, enquanto o TrLe acumulou o hepta em 36 %, e o penta e o hexa em 28 %. Para as gônadas, a acumulação de PaBr foi de 33 % para o hexa e hepta clorados e 27 % para o penta e hexa clorados. SOLÉ (2001) encontrou para a *Mora moro*, o predomínio dos compostos com 6 e 7 átomos de cloro nas amostras de músculo e brânquias, com 42 e 37 % respectivamente. Para o fígado a proporção foi de 43 e 40 % respectivamente.

Acumulações diferenciadas de PCBs para tecidos de peixes é comum e já relatada por diversos autores. SAPOZHNIKOVA (2004) constata que o PCB de maior influência em suas amostras de Tilápia e Corvina foi o PCB-81, presente em todos os tecidos por ela analisados (músculo, fígado, brânquias e gônadas) e em maior concentração. Porém o segundo em maior concentração diferencia em cada um dos peixes, sendo para Tilápia o 87 para o fígado, 114 para as gônadas, o 156 para as brânquias e o 180 para os músculos. Para a Corvina, segue-se com o 153 para o fígado, e o 180 para o restante dos tecidos. STEFANELLI (2004) relata para o fígado de peixes o maior acúmulo para o 153, em seguida o 138, para as gônadas, 138 e o 170, para o músculo o 153 e o 180.

O fato dos PCBs não existirem naturalmente faz com que toda a concentração encontrada para os compostos sejam provenientes de resíduos industriais contidos em lixões, acidentes, deposição atmosférica de lançamentos antigos ou descartes ilegais já que os transformadores e outros equipamentos que necessitam de PCBs para o devido funcionamento continuam a ser permitidos até o fim da sua vida útil. Quando ainda comercializados estes compostos eram vendidos em misturas que tinham suas características conforme a necessidade de operação, sendo definidos os nomes como Aroclor 1242, Aroclor 1254 ou Aroclor 1260, sendo os 2 últimos dígitos a quantidade em porcentagem de cloro da mistura. Esta mistura contém uma composição característica conforme o número do congênere e sua concentração na mistura. Por exemplo, a porcentagem de PCB-153 no Aroclor 1260 é de 10,8 %, enquanto no Aroclor 1254 é de 4,26 %. O PCB-110 tem uma porcentagem de 5,85 para o 1254, enquanto para o 1260 é de 1,90 % (Schulz, 1989) e assim por diante. Portanto pode-se através da análise da

equivalência entre os analitos saber se houve uma maior colaboração da poluição por parte da mistura Aroclor 1254 ou Aroclor 1260.

A correlação entre a influência direta de algum dos dois Aroclor não foi evidenciada, como pode ser visto nas TABELAS 4.14, 4.15 e 4.16. As equivalências de Aroclor não seguem um padrão de acumulação para os diversos tecidos e nem foram assimiladas igualmente por diferentes espécies de peixes. Isso pode ocorrer devido a diferentes formas de assimilação, metabolização e bioacumulação por parte dos peixes analisados, também por transformação sofrida no ambiente como decloração redutiva ou degradação anaeróbica por microorganismos, degradação fotoquímica na coluna de água, assimilação no fito e zôo plânctons e adsorção ao sedimento (MONTONE, 1995). Valores determinados pela FDA (Food and Drug Administration) para limites de tolerância de consumo em peixes é de 2 ppm (2 $\mu g.\ g^{-1}$) para os músculos. Todos os valores amostrados neste trabalho foram abaixo desse valor limite, porém a USEPA restringe os valores a 140 $ng.g^{-1}$ lipídios (cálculo feito para tecidos com 10% de gordura) como limite diário para o consumo humano, verifica-se que as amostras coletadas estão dentro das normas da FDA, porém não atende as normas definidas pela USEPA.

5. Conclusão

"Para o futuro, poderá este ponto (Cubatão) tornar-se muito comercial; entretanto a atmosfera não é ali, nem será nunca, perfeitamente salubre"

Hercules Florence, 1825

Somente cinco amostras de tecidos da *Cathorops spixii* (Bagre-amarelo) mostraram-se acima do L.D. para o HCB (15% das amostras), variando a concentração entre 7,75 e 94,47 $ng.g^{-1}$ lipídio, sendo que as menores concentrações foram encontradas para os músculos das três estações, as maiores concentrações ocorreram para as brânquias do referido peixe. A região da coleta #2 foi a que apresentou os menores valores para o bagre, seguido pela região do ponto #1 e #3, este último sendo o responsável pela região de maior acúmulo de HCB.

O Mirex foi encontrado em 25 % das amostras analisadas. As concentrações encontradas variaram de < 2,22 a 222,17 $ng.g^{-1}$ lipídio. O Mirex foi encontrado nos peixes do arrasto #1 e #3, sugerindo um aporte continental vindo do emissário ou do estuário através da lixiviação dos lixões para a Baía de Santos. Para a região da Ilha da Moela (#3) pode haver uma introdução a partir do lançamento das dragagens. As espécies que acumularm o pesticida foi a PaBr e TrLe, as amostras de músculos foram as que mais freqüentemente acumularam o analito, e apesar de não estarem presentes em maior freqüência, as amostras de gônadas foram as que apresentaram maior concentração do Mirex, seguidas das brânquias e dos fígados.

O padrão encontrado de distribuição dos isômeros do HCH é bastante variável para as espécies estudadas. A distribuição total não se apresentou de forma constante nas amostras, porém ocorreu com maior freqüência nas amostras da região do arrasto #3 (Ilha da Moela). As concentrações do contaminante variaram de 8,92 a 103,04 $ng.g^{-1}$ lipídio e pôde-se observar que há o predomínio de um único isômero de HCH em cada uma das amostras analisadas que se apresentaram acima do L.D., os isômeros que mais bioacumularam foi o γ-HCH com 55 % das amostras que continham o HCH.

A maioria das amostras, 66 % dos peixes analisados, apresentou alguma presença do DDT e seus metabólitos, com concentração de DDT total que variaram entre 18,92 e 690,29 $ng.g^{-1}$ lipídio. A espécie que mais bioacumulou o DDT foi a CaSp, em 78 % das amostras. Em seguida, a PaBr com 75 % das amostras apresentando positivo para a análise, o TrLe apresentou sinais de contaminação 45 % das amostras, as espécies de peixes da Baía de Santos apresentaram maiores valores de contaminação por DDT. Se comparados somente os tecidos de PaBr, as brânquias geralmente apresentam concentrações maiores que os músculos. Quanto à contribuição individual dos compostos do DDT para a contaminação local, há a predominância dos metabólitos DDE e DDD, não sugerindo uma contaminação recente.

A acumulação dos PCBs totais nos peixes analisados seguiu a tendência de maior acumulação dos analitos em tecidos na qual há maior concentração de gordura. A única espécie de peixe em que houve mudança neste comportamento foi a CaSp. Na comparação entre os locais, a Baía de Santos apresentou as maiores concentrações de PCBs para todos os tecidos amostrados em relação às outras localidades. Compostos com os números de cloro entre 4 e 7 são os predominantes na acumulação pelos peixes, a PaBr acumulou mais o PCB-153, seguido do PCB-101 e 170, o TrLe apresentou um comportamento de acumulação diferente, com o PCB-153, em seguida vieram o PCB-170 e o PCB-180, o CaSp teve uma maior acumulação de PCBs 105, 118 e 153, porém variam conforme os diferentes tecidos. A correlação entre a influência direta de algum dos dois Aroclor não foi evidenciada.

Os locais onde os organoclorados ocorreram com maior freqüência na Baía de Santos (arrasto #1), sugerindo que o emissário submarino seja uma fonte importante para a contaminação local e proximidades da Ilha da Moela (arrasto #3), quando ainda ocorria na época a deposição dos resíduos das dragagens do canal do porto de Santos para que este continuasse sendo navegável. O sedimento dragado sofre influência direta do estuário de Santos, que é relatado pela literatura como sendo um local afetado pela presença de diversos contaminantes (LAMPARELLI, 2001). Apesar da contaminação existir na região, todas as amostras apresentaram valores abaixo dos limites aceitáveis para consumo, permitido pelos principais órgãos controladores.

6. Referência Bibliográfica

AMBIENTE BRASIL, 2005. Disponível em: http://www.ambientebrasil.com.br/composer.hp3?base=./agropecuario/index.html&conteudo=./agropecuario/artigos/ddt.html. Acesso dia: 08/11/2005.

AZEVEDO, M. C. C., ARAÚJO, F. G., CRUZ-FILHO, A. G., GOMES, I. D. e PESSANHA, A. L. M. 1999. *Ação espacial e temporal de bagres marinhos (Siluriformes, Ariidae) na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.* Rev. Bras. Biol. vol.59, (3). São Carlos, SP, Brasil.

BORREL, A.; AGUILAR, A. 1987. *Variations in DDE percentage correlated with total DDT burden in the blebber of fin and sei whales*. Marine Pollution Bulletin, 18(2): 70-74.

BRASIL (Ministério da Agricultura e do Abastecimento). 1997. *Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Peixe Fresco (Inteiro e Eviscerado)*. Portaria n. 185, de 13/05/97. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento.

BRASIL (Ministério da Agricultura e do Abastecimento). 1999. *Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal*. Instrução Normativa nº 42, de 20/12/99. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento.

BRASIL (Ministério da Agricultura). 1952. *RIISPOA - Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal*. Decreto nº 30691, de 29/03/52. Brasília: Ministério da Agricultura.

BRASIL, (Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente). 1986. Resolução CONAMA nº 20: estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Brasília: Ministério do Meio Ambiente.

CEVALLOS, D. 2005.*O repudiado DDT ainda goza de boa saúde*. http://www.rel-uita.org/agricultura/agrotoxicos/repudiado-ddt.htm. Terramerica (PNUD), México. Acesso dia: 05/11/2005.

COUTO, J. M. 2003. *Entre estataias e tranasnacionais: O pólo industrial de Cubatão*. Tese (Doutorado em Ciências Econômicas). Instituto de Economia, Universidade de Campinas. 249 p.

D´AMATO, C., TORRES, J. P. M., MALM, O. 2002. *DDT: Toxicidade e contaminação ambiental- Uma revisão*. Química Nova, 25 (6), pg. 995-1002. São Paulo.

FELLEMBERG, G. 1980. *Introdução aos problemas da poluição ambiental*. Editora da Universidade de São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil. 196 p.

FERNÍCOLA, N. A. G. G. de. 2002. *Mirex*, p. 417-448. In: Poluentes orgânicos persistentes: POPs. Org. FERNÍCOLA, N. A. G. G. de., OLIVEIRA, S. de S. CRA, Salvador, Brasil. 500 p.

FISH BASE. Disponível em: http://www.fishbase.com. Acesso dia: 18/11/2005.

FLORES, A. V., RIBEIRO, J. N., NEVES, A. A., QUEIROZ, E. L. R. 2004. *Organoclorados: um problema de saúde pública*. Ambiente & Sociedade, 7 (2): jul./dez. p. 111-125. São Paulo.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). 1967. *Fish definitions and standard under the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act*, (37:21), Code of Federal Regulations, 1962.

FORMOSINHO, S. 2003. *O princípio da precaução, a abolição do DDT e o acréscimo da malária*. Disponível em: http://paginas.fe.up.pt/~jotace/saudepublica/principio_precaucao.htm. Acesso dia: 07/11/2005.

GREENPEACE. 2000. *Sumário Executivo do Relatório sobre POP´s na América Latina*. Disponível em: http://www.greenpeace.org.br/biblioteca/toxicos.php. Acesso dia: 25/10/2004.

GUTBERLET, J. 1997. *Cubatão: Desenvolvimento, exclusão social degradação ambiental.* São Paulo: Edusp, 244 p.

JESUS, M. das G. S. 2002. *DDT*, p. 160-191. In: Poluentes orgânicos persistentes: POPs. Org. FERNÍCOLA, N. A. G. G. de., OLIVEIRA, S. de S. CRA, Salvador, Brasil. 500 p.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. 1999. *Persistent organic polluants (POPs): states of the science*. Environmental Pollution, 100: 209-221.

JORNAL A TRIBUNA DIGITAL. Disponível em: http://atribunadigital.globo.com/bn_conteudo.asp?cod=220149&opr=103. Acesso dia: 31/09/2005.

KLUMPP, D. W., HUASHENG, H., HUMPHREY, C., XINHONG, W., CODI, S. 2002. *Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. I. Organic polluants in mussel and fish tissues*. Marine Pollution Bulletin, 44: 752-760.

LAMPARELLI, in: CETESB, 2001. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente. Programa de controle de Poluição*. São Paulo, 141 p.

MACHADO, L. M. 2003. *Determinação de Pesticidas Organoclorados e PCBs em Alabatroz de Sobrancelha (Thalassarche melanophyrs) encontrados na Região de Ilha Comprida, SP, Brasil*. 82 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTINS, C. C. 2005. *Marcadores orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho.* 213p. Dissertação (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MATOS, M. A. C. 2002. *Resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em sedimentos e algas de Santos e Cananéia*, SP, Brasil. 200 p. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MUNSHI, A. B.; DETLEF, S. B.; SCHNEIDER, R.; ZUBERI, R. 2004. *Organochlorine concentrations in various fish from different locations at Karachi Coast.* Marine Pollution Bulletin, 49, 597-601.

NAKATA, H., HIRAKAWA, Y. KAWAZOE, M., NAKABO, T. 2005. *Concentration and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds colleted from Lake Tai, Hangzou Bay and Shangai City region, China*. Environ. Pollut., (133), 415-429.

NHAN, D. D, AM, N. M., VILLENEUVE, J.P., CATTINI, C. 1999. *Organoclorine pesticides and PCBs along the coast of north Vitnam*. Sci. Total Environment, 237, 363-371.

NHAN, D. D, CARVALHO F. P., AM, N. M., TUAN, N. Q., YEN, N.T., , J.P., CATTINI, C. 2001. *Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and mollusks from freshwater canals im the Hanoi region*. Environ. Pollut., (112), 311-320.

NOREÑA-BARROSO, E.; SIMÁ-ÁLVAREZ, R.; GOLD-BOUCHOT, G.; ZAPATA-PÉREZ, O. 2004. *Persistent organic pollutants and histological lesions in Mayan catfish Ariopsis assimilis from the Bay of Chetumal, Mexico*. Marine Pollution Bulletin, 48, 263-269.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M.. 2001. *O legado das bifenilas policloradas (PCB´s)*. Química Nova, 24 (3), 390-398. São Paulo.

PREFEITURA MUNICIPAL DE SANTOS. *Emissário Submarino*. Disponível em: http://www.santos.sp.gov.br/comunicacao/historia/emissario.html. Acesso dia 24/11/2004.

RUSS, A., UGLAND, K. I., ESPELAND, O., SKAARE, J.U. 1999. *Organochlorine contaminants in a local marine food chain from Jarfjord, Northern Norway.* Marine Environmental Researsh, 48, 131-146.

SALGADO, P. E. de T. 2002. *Bifenilas policloradas*, p. 66-119. In: Poluentes orgânicos persistentes: POPs. Org. FERNÍCOLA, N. A. G. G. de., OLIVEIRA, S. de S. CRA, Salvador, Brasil. 500 p.

SAPOZHNIKOVA, Y., BAWARDI, O., SCHLENK, D. 2004. *Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, Califórnia, USA.* Chemosphere (55), p. 797-809.

SCHULZ, D. E., PETRICK, G., DUINKER, J. C. 1989. *Complete characterization of PCBs congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-ECD*. Envir. Sci & Tech. (23), pg. 825.

SOLÉ, M.; PORTE, C.; ALBAIGÉS, J. 2001. *Hydrocarbons, PCBs and DDT in the NW Mediterranean deep-sea fish Mora moro.* Deep-Sea Research (1), 48, 495-513.

STEFANELLI, P.; AUSILI, A.; DI MUCCIO, A.; FOSSI, C.; DI MUCCIO, S.; ROSSI, S.; COLASANTI, A. 2004. *Organochlorine compounds in tissues of swordfish (Xiphias gladius) from Mediterranean Sea and Azores islands.* Marine Pollution Bulletin, 49, 938-950.

SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE EPIDEMIA DO ESTADO DE SÃO PAULO (SUCEN). Disponível em: www.sucen.sp.gov.br/doenças/malaria/textos. Acesso dia 07/11/2005.

TAVARES, T. M., BERETA, M., COSTA, M. A. 1999. *Ratio of DDT / DDE in the All Saints Bay, Brasil and its use in environmental manegement*. Chemosphere, 38 (6): 1445-1452.

TOLEDO, H. H. B. de. 2002. *Hexaclorobenzeno*, p. 385-416. In: Poluentes orgânicos persistentes: POPs. Org. FERNÍCOLA, N. A. G. G. de., OLIVEIRA, S. de S. CRA, Salvador, Brasil. 500 p.

UNEP/IOC/IAEA. 1988. *Determination of DDT´s and PCB´s by capillary gas chromatography/ECD. Reference Methods for marine Pollution Studies*. (40), UNEP, 19p.

VOORSPOELS, S., COVACI, A., MAERVOET, J. 2004. *Levels and profiles of PCBs and OCPs in marine benthic species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary*. Marine Pollution Bulletin, (49). 393-404.

WALKER, C. H., HOPKIN, S. P., SIBLY, R. M., PEAKELL, D. B. 1996. *Principles of ecotoxicology, School of animal and microbial Sciences,* University of Reading, UK, Taylor & Francis, LTDA.

WEBER, R. R. 2003. *Poluição Marinha na Costa Brasileira: Uma ação crítica*, p. 547-556. In: Patrimônio Ambiental Brasileiro, Org. Ribeiro, W. C. Editora da Universidade de São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil.

YOGUI, G. T. 2002. *Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCB´s) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica)*. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 139 p.