UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

IDENTIFICAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS
NA REPRESA BILLINGS – SÃO PAULO

Gleby Aparecida de Almeida

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Rolf Roland Weber

Orientador

SÃO PAULO
29 de Julho de 2003

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Almeida, Gleby Aparecida de
A447i Identificação de poluentes orgânicos na represa Billings-
São Paulo / Gleby Aparecida de Almeida. -- São Paulo,
2003.
1 v. (paginação irregular)

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Weber, Rolf Roland

1. Química ambiental I. T. II. Weber, Rolf Roland,
orientador.

540amb CDD

“Identificação de poluentes orgânicos na represa Billings – São Paulo”

GLEBY APARECIDA DE ALMEIDA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Analítica

Aprovada por:

Prof. Dr. ROLF ROLAND WEBER
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ – USP

Profa. Dra. MARINA FRANCO MAGGI TAVARES
IQ – USP

Prof. Dr. ARISTIDES ALMEIDA ROCHA
FSP – USP

Profa. Dra. MARIA OLIMPIA DE OLIVEIRA REZENDE
IQSC – USP

SÃO PAULO
01 DE OUTUBRO 2003.

Este trabalho teve apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP,
do Deustscher Akademischer Austausch Dienst - DAAD,
e do CNPq.

ÍNDICE

Abreviaturas	I
Índice de tabelas	III
Índice de figuras	IV
Resumo	V
Abstract	VI

1 INTRODUÇÃO	1
1.1-Fontes Naturais e Antropogênicas de Compostos Orgânicos	1
1.2 -Dispersão dos poluentes na coluna d'água e interações com o sedimento	3
1.3 - Importância do Sedimento	3
1.4 - Água Intersticial: Interface Sedimento - Água	5
1.5 -Pesticidas	8
1.6 Bifenilas Policloradas (PCBs)	9
1.7 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)	9
1.8 Poluentes Orgânicos Persistentes(POPs) no Brasil - Alguns casos	19
1.9 Disruptores Endócrinos	14
1.9.1 Interferentes Hormonais - Disruptores Endócrinos	16
1.9.2 Pesticidas como Disruptores Endócrinos	19
1.9.3 Ação dos Pesticidas Organoclorados	20
1.9.4 Ação das Bifenilas Policloradas(PCBs)	21
1.9.5 Efeitos em Seres Humanos	23
1.9.6 Substâncias químicas endocrinamente ativas no meio ambiente	24
1.10 Fármacos	27
1.10.1 Introdução de produtos farmacêuticos no ambiente aquático	29
1.10.2 Disruptores Endócrinos e Fármacos na Água Potável	29
1.10.3 Porque os fármacos estão sendo encontrados no meio ambiente - questões analíticas	30
1.10.4 Fármacos no Ambiente Aquático	31
1.10.5 Riscos ambientais dos fármacos	33
1.10.6 Destino e comportamento no ambiente aquático	35
1.11 Estruturas Químicas dos Pesticidas Organoclorados, Bifenilas Policloradas, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Fármacos	37
1.12 Área de Estudo	43
1.13 Objetivo Geral	48
1.14 Objetivos Específicos	48
2 MATERIAL E MÉTODOS	49
2.1 Amostragem	49
2.1.1 Pontos de Amostragem	49
2.1.2 Localização dos Pontos de Coletas	50
2.1.3 Procedimentos de Coleta	52
2.1.4 Coleta de Água	52

2.1.5 Coleta de Sedimento	52
2.1.5.1 Coleta de Sedimento com Amostrador Vertical	53
2.1.6 Descrição do Amostrador	55
2.2 Metodologia Analítica	55
2.2.1 Adsorventes a base de sílica	57
2.2.2 Adsorventes Poliméricos	58
2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos(PAHs) em Água	61
2.3.1 Procedimento Analítico- Extração em Fase Sólida	61
2.3.2 Preparo da amostra	61
2.4 Pesticidas Organoclorados (OCs) e Bifenilas Policloradas (PCBs) em Água	62
2.5 Água Intersticial	62
2.5.1 Separação da água intersticial do sedimento	62
2.5.2- Extração da água intersticial	63
2.5.2.1 Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	63
2.5.2.2- Preparo da amostra	63
2.6- Material em Suspensão	64
2.6.1- Determinação do material em suspensão nas amostras de água	64
2.6.1.1- Preparo do filtro	64
2.6.1.2- Análise da amostra	65
2.7- Análise de Fármacos em Amostras Aquosas	65
2.7.1 Betabloqueadores	67
2.7.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	67
2.7.1.2- Extração da Amostra	67
2.7.2- Antibióticos	68
2.7.2.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	68
2.7.2.2- Extração da Amostra	68
2.7.3- Fármacos Ácidos	69
2.7.3.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	69
2.7.3.2- Extração da Amostra	69
2.7.4- Fármacos Neutros	70
2.7.4.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	70
2.7.4.2- Extração da Amostra	70
2.7.5- Contrastes Iodados para Raio-X	70
2.7.5.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	70
2.7.5.2- Extração da Amostra	71
2.8- Sedimentos	72
2.8.1 Pesticidas Organoclorados, Bifenilas Policloradas e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos	72
2.8.1.1- Procedimento Analítico	73
2.8.1.2 - Determinação do teor de matéria orgânica nos sedimentos	74
2.8.1.3- Preparo do cobre para remoção do enxofre	74
2.8.1.4- Preparo dos Adsorventes - Sílica e Alumina	74
2.9- Análise de Fármacos em Sedimentos	75
2.9.1- Betabloqueadores	76
2.9.1.1- Extração do sedimento	76

2.9.1.2- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	76
2.9.1.3- Extração em fase sólida	76
2.9.2- Antibióticos	77
2.9.2.1- Extração do sedimento	77
2.9.2.2 Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	77
2.9.2.3- Extração da Amostra	77
2.9.3- Fármacos Ácidos	78
2.9.3.1- Extração do sedimento	78
2.9.3.2- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	78
2.9.3.3- Extração da Amostra	78
2.9.4 - Fármacos Neutros	79
2.9.4.1- Extração do sedimento	79
2.9.4.2- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	79
2.9.4.3- Extração da Amostra	79
2.9.5- Contrastes Iodados para Raio-X	80
2.9.5.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida	80
2.9.5.2- Extração da Amostra	80
2.10-Validação	80
2.10.1-Amostragem	81
2.10.2- Brancos	81
2.10.3- Recuperação	82
2.10.4- Qualidade dos Dados	82
2.10.5- Calibração e Padronização	82
2.10.6- Limite de Detecção (LD)	83
2.10.7- Limite de Detecção do Método (LDM)	83
2.10.8- Limite de Quantificação (LQ)	83
2.10.9- Validação dos Métodos Analíticos	83
2.10.10 - Determinação da Recuperação	84
2.11- Análise Instrumental	85
2.11.1- Diferenças entre MS, LC/MS E LC/MS-MS	86
2.11.2- LC-MS/MS	86
2.11.3- Condições Cromatográficas para Fármacos	88
2.11.4- Condições cromatográficas para betabloqueadores	89
2.11.5- Condições cromatográficas para compostos neutros	89
2.11.6- Condições cromatográficas para antibióticos	92
2.11.7- Condições cromatográficas para contrastes iodados para raio-X	93
2.11.8- Condições Cromatográficas para OCs, PCBs e PAHS	93
2.11.8.1- Análise Cromatográfica GC/ECD	93
2.11.8.2- Análise Cromatográfica -GC/MS	94
2.12- Material de Referência Certificado - SRM	97
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.1- Avaliação da Metodologia	98
3.1.1- Água	98
3.1.1.1- Pesticidas Organoclorados (OCs) e Bifenilas Policloradas (PCBs)	98
3.1.1.2- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)	101

3.1.2- Sedimentos	102
3.1.2.1- Pesticidas Organoclorados (OCs), Bifenilas Policloradas (PCBs) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)	102
3.1.3- Validação da Metodologia Analítica	104
3.1.3.1-Avaliação da metodologia LC/MS	104
3.1.3.1.1-Fármacos	107
3.2 - Reservatório Billings - Concentrações	108
3.2.1 Sedimentos	109
3.2.1.1- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - PAHs	109
3.2.1.2- Bifenilas Policloradas - PCBs	124
3.2.1.3- Pesticidas Organoclorados - OCs	125
3.2.1.4- Fármacos	135
3.2.2- Águas	141
3.2.2.1 - Água Intersticial	141
3.2.2.2- Água e Material em Suspensão	146
3.2.2.3- OCs e PCBs	147
3.2.2.4- PAHs	154
3.2.2.5 - Fármacos	157
4- Conclusões	160
5- Sugestões	162
6- Referências Bibliográficas	163
7- Anexos	177
Curriculum Vitae	

SIGLAS & ABREVIATURAS

ACPO	Associação de Combate aos POPs
API	Ionização a Pressão Atmosférica
CAS	Chemical Abstract Service
CCL	Lista de Candidato a Contaminante
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPMP	Committe for Proprietary Medicinal Products
DCH	Dihidrocarbamizepina
DDD	Dicloro-difenil-dicloroetano
DDE	Dicloro-difenil-tricloroetano
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DBOFB	4,4'-dibromooctafluorbifenil
DMI	Desmethoxi-iopromid
ECD	Detector de Captura de Elétron
EDC	Composto Disruptor Endócrino
EMEA	European Agency for the Evaluation of Medicinal Products
EPA	Environmental Protection Agency
ESI	Ionização Eletronspray
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
FIA	Análise de Fluxo de Injeção
GC/MS	Cromatografia a gás/Espectrometria de Massa
GPS	Global Position Sytem
HCB	Hexaclorobenzeno
HCH	Hexaclorociclohexano
ISA	Instituto Sócio-Ambiental
ISAS	Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy
LC/MS	Cromatografia a Líquido/Espectrometria de Massa
LD	Limite de Detecção
LDM	Limite de Detecção do Método
LLE	Extração Líquido-Líquido
LQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria Orgânica
MRM	Monitoramento em Reações Múltiplas
na	Não Analisado
nd	Não Detectado
NIST	National Institute of Standards & Technology
OC	Organoclorados(Pesticidas)
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
PAH	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
PCB	Bifenilas Policloradas
PEC	Predict Environmental Concentration

PEL	Probable Effect Level
PCDD	Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins
PCDF	Polychlorinated Dibenzo Furan
PCP	Pentaclorofenol
PICG	Padrões Internos Cromatográficos
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PPCP	Pharmaceuticals & Personal Care Product Ingredients
PPG	Polipropilenoglicol
PSDVB	Poliestireno-divinil-benzeno
PVC	Cloreto de Polivinil
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SDB	Estireno-divinil-benzeno
SIM	Monitoramento de Íon Selecionado
SRM	Material de Referência Certificado
SS	Sólidos em Suspensão
SPE	Extração em Fase Sólida
TBT	Tributiltin
TCMX	Tetracloro-m-xileno
TEC	Threshold Effect Concentration
TEL	Threshold Effect Level
TMCS	Trimetilclorosilano
TSS	Sólidos em Suspensão Total
UNCED	United Nation Conference on Environment and Development
UNEP	United Nation Environmental Programme
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis
WHO	World Health Organization

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de alguns fármacos na Europa	35
Tabela 2 - Valores de massas e fragmentações para padrões de betabloqueadores	87
Tabela 3 - Íons característicos em modo SIM para Organoclorados e PAHs	96
Tabela 4 - Porcentagem de recuperação e LQ para OCs e PCBs em água	99
Tabela 5 - Porcentagem de recuperação e LQ para PAHs em água	101
Tabela 6 - Média de concentrações(ng/g) em SRM 1939 a e valor certificado pelo NIST	103
Tabela 7 - Média de concentrações(ng/g) em SRM 1944 e valor certificado pelo NIST	103
Tabela 8 - Média de concentrações(ng/g) em SRM 1944 e valor certificado pelo NIST	104
Tabela 9 - Porcentagem de recuperação para fármacos em água	107
Tabela 10 - Porcentagem de recuperação e LQ para fármacos em água da Billings	108
Tabela 11 - Concentração de PAHs totais nos pontos de amostragem no reservatório Billings	118
Tabela 12 - TEL e PEL para avaliação da qualidade dos sedimentos	119
Tabela 13 - Concentração de PAHs totais em sedimentos de diferentes regiões	122
Tabela 14 - Concentração de PAHs totais em sedimentos de diferentes regiões do Brasil	123
Tabela 15 - Concentrações médias para OCs e PCBs em sedimentos	127
Tabela 16 - TEL e PEL para avaliação da qualidade dos sedimentos	128
Tabela 17 - Concentração de OCs e PCBs em sedimentos de diferentes regiões	128
Tabela 18 - Concentração de OCs e PCBs em sedimentos de diferentes regiões do Brasil	129
Tabela 19 - Concentração de fármacos em sedimentos do reservatório Billings	136
Tabela 20 - Concentração de fármacos em efluentes de plantas de tratamento municipais	137
Tabela 21 - Alguns compostos identificados na água intersticial	141
Tabela 22 - Sólidos em suspensão e matéria orgânica no reservatório Billings	147
Tabela 23 - Concentração de OCs e PCBs em água	149
Tabela 24 - Limites CONAMA e Environmental Canadá para águas	149
Tabela 25 - Concentrações médias de pesticidas organoclorados em águas no Estado de São Paulo	152
Tabela 26 - Concentração de PAHs totais em amostras de água no Reservatório Billings	154
Tabela 27 - Concentração de PAHs totais em águas em diferentes regiões	156
Tabela 28 - Concentração de fármacos em águas subterrâneas, rios, lagos e água potável	157

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Direção dos fluxos da água intersticial, do sedimento e água	6
Figura 2 - Fluxos de sólidos, água e solutos	6
Figura 3 - Dinâmica dos pesticidas no meio aquático	8
Figura 4 - Interferentes Hormonais	17
Figura 5 - Introdução de produtos farmacêuticos no ambiente aquático	29
Figura 6 - Estruturas químicas de pesticidas organoclorados, PCBs, PAHs e fármacos	37
Figura 7 - Pontos de Amostragem no Reservatório Billings	49
Figura 8 - Amostrador de queda livre para coleta de sedimento	53
Figura 9 - Extrusão da amostra de sedimento	54
Figura 10 - Fluxograma de extração em fase sólida para amostras aquosas	60
Figura 11 - Fluxograma para análise de fármacos em amostras aquosas	66
Figura 12 - Fluxograma do procedimento analítico para compostos organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para amostras de sedimento	72
Figura 13 - Fluxograma para a análise de fármacos em sedimentos	75
Figura 14 - Distribuição de PAHs totais em sedimentos	109
Figura 15 - Concentração de naftaleno em onze secções de sedimento do ponto Bororé	110
Figura 16 - Concentração de 2,6-dimetilnaftaleno em onze frações de sedimento	111
Figura 17 - Concentração de fluoranteno em onze frações de sedimento	111
Figura 18 - Concentração de pireno em onze frações de sedimento	112
Figura 19 - Concentração de fenantreno em onze frações de sedimento	112
Figura 20 - Concentração de dibenzo[a,h]antraceno em onze frações de sedimento	113
Figura 21 - Perfil de sedimento - PAHs totais - Bororé	113
Figura 22 - PAHs em sedimento - Pedreira	114
Figura 23 - PAHs em sedimento - Taquacetuba	115
Figura 24 - PAHs em sedimento - Pedra Branca	116
Figura 25 - PAHs em sedimento - Rio Grande	117
Figura 26 - Distribuição de PCBs em sedimentos	125
Figura 27 - Distribuição de pesticidas organoclorados em sedimentos	127
Figura 28 - Distribuição de PCBs em água	148
Figura 29 - Distribuição de pesticidas organoclorados em água	148
Figura 30 - Distribuição de PAHs totais em água	154
Figura 31 - PAHs em água no Rio Grande	155
Figura 32 - Fármacos em água- Reservatório Billings	158

RESUMO

Compostos químicos provenientes de várias origens como tráfico, agricultura, indústria e efluentes domésticos são transportados à longas distâncias e podem atingir os corpos hídricos.

A proliferação de compostos orgânicos sintéticos desencadeou a preocupação sobre seus efeitos tóxicos. Esses compostos sintéticos podem estar afetando o meio ambiente. Mesmo em concentrações muito baixas, eles interferem no sistema endócrino, tanto nos seres humanos quanto nos animais e também nas outras formas de vida que compõem os ecossistemas.

Este trabalho teve como objetivo realizar estudo analítico-ambiental na Represa Billings, afim de verificar a ocorrência de poluentes orgânicos em amostras de água e sedimento.

Foram analisados pesticidas organoclorados (OCs), bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e fármacos.

Foram realizadas quatro campanhas para coleta de água e sedimento, em julho e novembro de 1999, maio de 2000 e janeiro de 2001.

O sedimento foi coletado em perfil vertical, sendo possível verificar o acúmulo da contaminação.

Foram validadas metodologias analíticas para determinação de poluentes orgânicos persistentes, como pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em amostras de água.

O método incluiu a extração em fase sólida (SPE) e análise por CG/MS.

Para a determinação de fármacos em água e sedimento foi empregada a extração em fase sólida (SPE) e análise por LC /MS-MS.

Foram detectados nos sedimentos e nas águas do reservatório Billings hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifenilas policloradas, pesticidas organoclorados, fármacos como ibuprofen, diclofenac e cafeína.

A presença desses compostos no reservatório é devido a associação com as fontes potenciais como o material particulado atmosférico e os efluentes industriais e municipais.

ABSTRACT

Chemicals from a wide range of sources as traffic, industry, agriculture and domestic wastewater are transported over long distances and can reach the aquatic environment.

There is great concern about the proliferation of synthetic organic chemicals and their toxic effects as these chemicals may be affecting the environment.

Even at low levels, they interfere in the endocrine system both in humans and in animals and other living organism.

The aim of this study was to carry out an analytical-environmental analysis in the Billings reservoir, near the city of São Paulo in order to assess the occurrence of organic pollutants in water and sediment.

Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and pharmaceuticals were analyzed.

Sediments and water were collected during July and November 1999, May 2000 and January 2001.

Sediments were collected in core samples that provided vertical delineation of contamination.

Validation of the analytical procedure in order to determine persistent organic pollutants such as chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic (PAHs) in water samples was carried out.

Solid phase extraction (SPE) was used for sample preparation and detection and confirmation by GC/MS.

The determination of pharmaceuticals was performed by tandem LC-MS(LC/MS-MS) after a solid phase extraction.

Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic and pharmaceuticals such Ibuprofen, Diclofenac and Caffeine were detected.in sediment and water.

The conclusion of the study was the occurrence of these compounds in the reservoir is due to sources like atmospheric particles, municipal and industrial waste.

"Nossa habilidade de sintetizar compostos orgânicos foi muito além do entendimento científico dos seus impactos"
Theo Colborn - *Our Stolen Future*

1 INTRODUÇÃO

*A água é necessária em todos os aspectos da vida. O objetivo geral é assegurar que se mantenha uma oferta adequada de água de boa qualidade para toda a população do planeta, ao mesmo tempo em que se preserve as funções hidrológicas, biológicas e químicas dos ecossistemas, adaptando as atividades humanas aos limites da capacidade da natureza e combatendo vetores de moléstias relacionadas com a água. Tecnologias inovadoras, inclusive o aperfeiçoamento de tecnologias nativas, são necessárias para aproveitar plenamente os recursos hídricos limitados e protegê-los da poluição. **Agenda 21 - United Nation Conference on Environment and Development (UNCED,1992) Cap. 18 – Proteção da qualidade e do abastecimento dos Recursos Hídricos: aplicação de critérios integrados no desenvolvimento, manejo e uso dos Recursos Hídricos***

1.1 Fontes Naturais e Antropogênicas de Compostos Orgânicos

As substâncias orgânicas ocorrem no meio ambiente tanto como resultado de processos naturais ou devido às atividades humanas.

As fontes naturais contribuem de forma majoritária com o material orgânico nas águas naturais via decomposição da vegetação e tecidos animais, pela excreção dos animais, pelos subprodutos fotossintéticos e matéria orgânica lançado pelo plâncton e macrófitas aquáticas.

As substâncias húmicas ocorrem como um "produto natural" em mananciais, reservatórios, enfim em corpos hídricos destinados à captação de água para abastecimento.

Os compostos orgânicos originados pelas atividades humanas são provenientes de efluentes domésticos e industriais contendo: proteínas, hormônios, aldeídos, ácidos orgânicos, carboidratos, uréia, surfactantes, fenóis, solventes, amidos fermentados, restilo, gorduras, açúcares, óleos e graxas, bifenilas policloradas, etc., ou ainda pela drenagem de terras agricultadas com os organoclorados, organofosforados, carbamatos, etc.(RAM et al.,1980).

A presença de compostos orgânicos naturais ou antropogênicos em água potável está sob investigação desde quando se estabeleceu a cloração como um método de tratamento de água, e também pela origem de gosto e odor desagradáveis (RAM, op.cit.).

Há muitos contaminantes orgânicos de origem humana na água potável devido a proliferação de compostos sintéticos usados nos processos industriais e agrícolas (RAM, op.cit.).

Vários destes compostos merecem atenção especial devido a suas propriedades tóxicas ou de distribuição grandemente difundida, como as bifenilas policloradas (PCBs) que constituem uma classe de poluentes identificados na água, caracterizados por sua persistência no ambiente e toxicidade.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) também são objetos de preocupação devido suas propriedades carcinogênicas (RAM, op.cit.).

1.2 Dispersão dos poluentes na coluna d'água e interações com o sedimento

O transporte e a dispersão dos poluentes no ambiente aquático é controlado por advecção, mistura ou difusão.

Em grandes corpos d'água o movimento vertical é restrito devido a estratificação causada pelas diferenças de temperatura e densidade ou salinidade, mas nos rios isso é limitado pelas profundidades.

Normalmente, nos lagos e represas, os ventos são responsáveis pelo transporte dos poluentes por difusão turbulenta.

O movimento da água em um lago ou represa é influenciado pela sua forma, pelas variações na densidade da água, pelo fluxo das correntes, e nos grandes lagos, pelo efeito Coriolis, que é causado pela rotação da terra.

Os poluentes tendem a se acumular nos sedimentos ,que são considerados como a fonte primária para a introdução da contaminação na cadeia trófica (ALLOWAY & AYRES, 1997).

1.3 Importância dos Sedimentos

"Para avaliar a qualidade de um ambiente aquático sob uma perspectiva evolutiva dessa qualidade e visando a exploração desse ambiente como recurso natural renovável, é necessário que se avalie o estado de qualidade do sedimento" (MOZETO et al.,1997).

O sedimento depositado no fundo e o material particulado em suspensão têm papel fundamental na evolução da qualidade de ecossistemas aquáticos. O sedimento acumulado no fundo realiza constantes trocas de nutrientes e outras

substâncias com a coluna d'água.

O sedimento não é apenas um depósito de "produtos" gerados na coluna d'água ou trazidos por rios, ventos e chuvas, mas também um compartimento que reprocessa tais materiais e pode alterar a qualidade da água.

Um balanço entre o que existe na coluna d'água e o que é "bombeado" para esta, permite estimar a capacidade do sedimento de deteriorar ou melhorar a qualidade da água e de todo o ambiente.

Essa abordagem também possibilita ainda avaliar como o sedimento de fundo influencia a produtividade primária da coluna d'água.

Um passo importante no entendimento dos sedimentos contaminados é a identificação de métodos que possam ser utilizados para assegurar como, quanto e porque os sedimentos são contaminados. Isto se dá devido a heterogeneidade ambiental e também aos problemas de amostragem, variabilidade analítica, diferentes sensibilidades de diferentes organismos a diferentes tipos de contaminantes, os efeitos sinérgicos e antagônicos dos contaminantes, além das propriedades físicas do sedimento (EPA,1992).

Com exceção dos contaminantes que poderão ser absorvidos diretamente por ingestão, a água intersticial é o meio pelo qual os contaminantes no sedimento são transferidos para os organismos.

A análise da água intersticial tem se tornado um aspecto importante nos programas ambientais, principalmente na identificação de substâncias tóxicas e na avaliação da qualidade dos sedimentos (EPA,1992).

O desenvolvimento de pesquisas sobre contaminação em sedimentos levou ao

estabelecimento de critérios de qualidade de sedimento, que são bastante úteis na avaliação da qualidade ambiental e também para determinação das ações de recuperação das áreas comprometidas (EPA,1992).

1.4 Água Intersticial: Interface Sedimento - Água

Os sedimentos não são somente depósitos do material removido da água; a migração dos constituintes do sedimento para a água e vice-versa, é importante no controle da composição do corpo hídrico.

As reações químicas diagênicas que ocorrem no sedimento consistem de reações abióticas e biogênicas e devido a estas reações, o sedimento exerce um efeito significativo no reprocessamento das águas (STUMM et al.,1996).

Muitas reações biogênicas dependem da composição da matéria orgânica e uma série de reações ocorrem no sedimento pela interação da matéria orgânica com O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- levando a remoção do O_2 dissolvido, à redução do NO_3^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- e a produção de CO_2 , NH_4^+ , fosfato, HS^- e CH_4 .

O produto destas reações pode trazer mudanças na química dos sedimentos, como a solubilização de ferro e manganês após o oxigênio ter sido removido e as reações não biogenicamente controladas incluem a dissolução de minerais, de $CaCO_3$ e várias reações de substituição de íons no sedimento e processos de troca iônica nas argilas (STUMM et al., op.cit.).

Nas figuras 1e 2 tem-se os processos da interface sedimento-água.

Na figura 1 tem-se a direção dos fluxos esperados para os constituintes dissolvidos entre água intersticial do sedimento e a água da coluna.

Figura 1- Direção dos fluxos da água intersticial, do sedimento e da água

Na figura 2 tem-se o fluxo para sedimentos e água intersticial. A distribuição da concentração é função de tempo e profundidade nos sedimentos. As setas indicam os fluxos na interface sedimento-água o qual é dependente do gradiente de concentração na água intersticial.

Figura 2 - Fluxo de Sólidos, Água e Solutos

A sedimentação de partículas sólidas e água "presa" nos poros (água intersticial) são os dois maiores fluxos de material entre a interface água-sedimento. Outros processos responsáveis pelo transporte entre interface água-sedimento são fluxos da água

intersticial causado por gradientes de pressão hidrostática, fluxos difusionais moleculares na água intersticial e a mistura de sedimento e água na interface.

As taxas de sedimentação variam de alguns milímetros por 1000 anos, nos oceanos, a centímetros por ano, em lagos e reservatórios.

As águas naturais contém em média, aproximadamente 10 mg/litro de material dissolvido e os fluxos médios para os sedimentos são os seguintes:

Sólidos = 6×10^{-4} a 6×10^{-1} g cm⁻²/ano

Material dissolvido = 0.1×10^{-4} a 0.1×10^{-1} cm⁻²/ano

Outros fatores como porosidade do sedimento, profundidade, taxa de advecção da água intersticial, sedimentação também podem estabelecer a relação entre a concentração de sólidos e concentração de água intersticial.

Através de um balanço da interface sedimento-água é possível estabelecer o fluxo de espécies químicas que compõe este complexo sistema.

Nos sedimentos ocorrem reações redox e o potencial redox da interface sedimento - água depende do tempo de deposição. A remineralização do N e P orgânico resulta no aumento da amônia e fosfato; a diminuição da alcalinidade é também o resultado da decomposição da matéria orgânica tanto diretamente (N orgânico é remineralizado para NH₄⁺) ou indiretamente (calcita é dissolvida em resposta a liberação de CO₂ associado com a remineralização do carbono orgânico).

Estes fatores levam a concluir que alguns parâmetros físico-químicos da água intersticial estão intrinsecamente relacionados ao sedimento (STUMM et al., op.cit.).

1.5 Pesticidas

Os pesticidas são classificados como poluentes, devido a sua persistência no meio ambiente.

Os pesticidas entram nos corpos hídricos de diversas formas, tais como:

- a- aplicação na agricultura
- b- contaminação direta durante a aplicação
- c- efluentes industriais
- d- efluentes de esgotos domésticos
- e- lixiviação pela água da chuva

Uma vez nos corpos hídricos, os resíduos de pesticidas e seus metabólitos são distribuídos, dissolvidos na própria água e adsorvidos no sedimento, pelas plantas aquáticas, plâncton, invertebrados aquáticos, material em suspensão e peixes (TURNBULL, 1996).

A figura 3 mostra a circulação dos pesticidas no meio aquático.

Figura 3 - Introdução dos pesticidas no meio aquático

1.6 Bifenilas Policloradas (PCBs)

Os PCBs pertencem a uma classe de compostos orgânicos muito estáveis, de baixa constante dielétrica e alta capacidade de troca de calor .

Foram empregados como fluidos de transferência de calor, lubrificantes hidráulicos e lubrificantes de transformadores, em capacitores, além de várias aplicações como plastificantes e aditivos do petróleo.

A solubilidade dos PCBs em água e solventes orgânicos, tem grande influência no seu transporte e persistência no ambiente.

Sua solubilidade em água diminui com o aumento de cloros na molécula.

Nos compartimentos ambientais, os PCBs são adsorvidos no solo ou na superfície dos sedimentos (SWACKHAMER, 1996).

1.7 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), também conhecidos como hidrocarbonetos polinucleares aromáticos, se apresentam com um grande número de anéis, posições e as propriedades físico-químicas e as reações redox variam com o aumento do peso molecular.

Estes compostos tem origem tanto em fontes naturais como antropogênicas e podem ser encontrados nos tecidos animais e vegetais, no solo, na água, nos alimentos defumados, na fumaça de cigarros, entre outras fontes.

Alguns PAHs são manufaturados em pequena escala e tem seu emprego principalmente na fabricação de plásticos e na síntese de pesticidas. (MOORE & RAMAMOORTHY, 1994).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), têm ampla distribuição em compartimentos ambientais como atmosfera, água, sedimentos lacustres e marinhos. Há numerosas fontes de descargas de PAHs no meio ambiente, e a introdução destes compostos em sistemas aquáticos se dá principalmente devido as atividades antropogênicas, seja através da queima de combustível e/ou pelo lançamento de produtos derivados de petróleo.

O transporte ocorre através de efluentes domésticos e industriais, pela deposição atmosférica, pelas águas das chuvas e também por derrames acidentais (ZHOU et al., 1998).

Os sedimentos atuam como reservatório destes compostos e, em ambientes rasos, uma significativa remobilização pode ocorrer para a coluna d'água (LAW & BISCAYA, 1994), sendo que a partição destes contaminantes do sedimento para a fase aquosa passa pela bioacumulação nos organismos, causando efeitos tóxicos.

A distribuição dos contaminantes em colunas de sedimentos não perturbados tem sido utilizadas para se estimar a extensão e a história da poluição (VALLETE-SILVER, 1993).

Os sedimentos constituídos de partículas finas como silte e argilas acumulam contaminantes devido a grande área superficial e a quantidade de carbono orgânico (BLOMQUIST et al., 1992).

1.8 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil - Alguns casos

O Brasil é signatário do Tratado para Banimento dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs); a assinatura ocorreu em 2000 com adesão de 131 países, em Estocolmo, Suécia.

O Tratado de Estocolmo prevê o banimento do aldrin, clordanas, dieldrin, DDT, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex, toxafeno, bifenilas policloradas, dioxinas e furanos.

No Brasil, a presença dos poluentes orgânicos tem levado a danos ambientais, como a contaminação do solo, da água, da fauna associada e também causado prejuízos à saúde humana, através da exposição ocupacional e contato com áreas contaminadas.

Os danos dessa natureza são na maioria oriundos de atividades industriais e as agências de proteção ambiental do terceiro setor têm levado ao ministério público várias denúncias desta natureza e alguns casos tem sido veiculados nos meios de comunicação.

A maioria dos problemas estão relacionados ao descarte de resíduos tóxicos, como os organoclorados e a formação das dioxinas através de processos industriais ou provenientes de incineração.

Na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, uma grande siderúrgica está revendo seu processo industrial, após ter sido constatado emissões de PCBs, dioxinas e furanos.

O rio Guaíba recebe o sistema de esgotos de Porto Alegre, e a influência dos despejos industriais, como de indústrias de papel, são indicadas como responsáveis pelas anomalias encontradas em 11 espécies de peixes estudadas.

Foram detectadas anomalias nas nadadeiras e mandíbulas, tumores em tecidos ósseos, deformações, entre outras, as quais estão associadas a contaminação por organoclorados (GREENPEACE,2001).

O aterro Mantovani, no interior de São Paulo, entre 1974 a 1987 recebeu de 61 indústrias um volume de aproximadamente 150 toneladas de resíduos perigosos, dentre eles compostos organoclorados e 3 mil quilos de borras de diesel (GREENPEACE, 2001).

No Rio de Janeiro, o rio Sarapuí foi contaminado por PCBs, DDTs entre outros compostos provenientes de aterro industrial.

Em Duque de Caxias, Rio de Janeiro, o Instituto de Malariologia foi instituído pelo Ministério da Saúde nos anos 40, para produzir inseticidas utilizados no combate a malária.

A fábrica funcionou até 1957 quando foi transferida para Belo Horizonte. Cerca de 400 toneladas de hexaclorociclohexano (BHC) foram abandonadas no local.

Até hoje o problema pode ser observado na população local, que apresentou níveis altíssimos do composto no sangue e sofre dos males em consequência da exposição (FEEMA, 1999).

Em Minas Gerais, no município de Formiga, fornos são utilizados para a incineração de sucatas industriais, como aparas de PVC, borrachas, óleos residuais, entre outros.

Análise de amostras de solo apresentaram altas concentrações de dioxinas e furanos.

As cinzas são utilizadas como adubo nas lavouras (GREENPEACE, 2000).

Em São Paulo, no polo industrial de Cubatão existem vários aterros clandestinos que abrigam organoclorados descartados pelas indústrias produtoras.

Compostos como PCP (pentaclorofenol), hexaclorociclohexano (BHC) entre outros, foram levados para um incinerador industrial, porém este procedimento foi interrompido.

A contaminação do solo, do lençol freático e da população local foram detectadas.

Os contaminantes atingiram os rios Cubatão e Perequê (CETESB, 2001).

Neste episódio, mais de 150 trabalhadores foram seriamente contaminados por hexaclorociclohexano. Casos de carcinoma de tireóide, distúrbios neurocomportamentais, danos hepáticos e renais, infertilidade e depressão imunológica foram diagnosticados.

Estudos em crianças moradoras às margens dos rios da bacia do Cubatão apresentaram DDT, HCH e HCB no sangue (SANTOS FILHO, 1993).

Em Paulínia, interior de São Paulo, houve a produção de agroquímicos entre 1975 e 1993.

O rio Atibaia foi atingido com cargas de aldrin através de vazamentos industriais.

Análises da água subterrânea detectaram a presença dos contaminantes.

Água de poços apresentaram níveis onze vezes acima do estabelecido pela legislação brasileira.

Foram analisadas amostra de sangue de moradores próximos à indústria. Os dados apresentaram resíduos de organoclorados e um quadro de contaminação crônica (JORN. EST. SP, 2001).

Na cidade de São Paulo, o bairro Vila Carioca, apresentou contaminação do lençol freático por solventes orgânicos como benzeno, tolueno, xileno e também por aldrin e dieldrin. Foram incineradas 2500 toneladas de solo e borras de combustíveis que eram estocadas, a fim de remediar a contaminação.

Na Grande São Paulo, em Santo André, um depósito de cal foi contaminado por dioxinas, provavelmente oriundas da produção de PVC.

As águas e sedimentos do rio Grande, que é integrante da bacia da represa Billings, também apresentaram resíduos de organoclorados.

A cal contaminada foi utilizada na secagem de farelo de polpa cítrica, um dos componentes usados na ração animal que era exportada para a Europa.

Os altos níveis de dioxinas encontrados no leite produzidos em Baden-Wurttemberg (Alemanha) levaram a retirada do produto do mercado.

As autoridades alemãs investigaram a origem da contaminação e a Europa banuiu as importações dos insumos do Brasil (FOLHA DE SÃO PAULO, 2003).

1.9 Disruptores Endócrinos

As transformações bioquímicas dos fármacos e de outros produtos químicos estranhos ao organismo constituem uma função de vários sistemas de reações enzimáticas análogas às que participam do metabolismo dos alimentos e substâncias endógenas. Em muitos casos, os fármacos são metabolizados para compostos relativamente mais polares que são depois eliminados pelos processos excretores usuais. O tempo necessário para que o organismo elimine uma substância estranha depende da natureza e da eficiência de metabolização do fármaco (BHAGAVAN, 1974).

A proliferação do uso dos compostos orgânicos sintéticos desencadeou uma grande preocupação sobre os seus efeitos tóxicos, mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos nos organismos.

Esses compostos sintéticos podem afetar o meio ambiente. Mesmo em concentrações muito baixas, eles interferem no sistema endócrino, tanto para os seres humanos quanto para os animais e para as outras formas de vida que compõem os ecossistemas.

Na última década, o interesse sobre disrupção endócrina cresceu devido ao fato de que pesquisas tem demonstrado que certas substâncias químicas podem "imitar" os hormônios que servem como mensageiros e regulam o sistema endócrino (TRUSSELL, 2001).

Pesquisas sobre o código genético indicam que todos os seres vivos tem muito em comum em nível molecular (TRUSSELL op.cit.).

O sistema endócrino é um sistema de hormônios que regula o desenvolvimento, o crescimento, a reprodução e o comportamento. Esse sistema é composto de três partes essenciais: as glândulas que secretam hormônios, os próprios hormônios e os receptores hormonais em cada célula (TRUSSELL op.cit.).

O sistema endócrino compreende sete glândulas: a pituitária, a paratireóide, a tireóide, o timo, as adrenais, os pâncreas, e as glândulas sexuais (TRUSSELL op.cit.).

A pituitária, localizada próxima ao centro do cérebro, emite hormônios de crescimento e os hormônios que regulam o comportamento de outras glândulas no sistema.

A paratireóide, localizada acima da tireóide, regula o metabolismo do cálcio, do fósforo e a química dos ossos (TRUSSELL op.cit.).

A tireóide, conhecida pela sua relação com o iodo, regula as taxas metabólicas.

O timo tem um papel essencial no desenvolvimento do sistema imunológico nos primeiros anos de vida e diminui sua importância com o passar dos anos (TRUSSELL op.cit.).

As adrenais emitem trinta hormônios que controlam muitas funções (TRUSSELL op.cit.).

O pâncreas produz numerosos hormônios, auxiliando no sistema digestivo, incluindo o hormônio insulina, o qual é importante no controle de açúcar no sangue (TRUSSELL op.cit.).

E as glândulas sexuais, os ovários e os testículos (TRUSSELL op.cit.).

Hormônios são substâncias químicas produzidas pelo organismo e que agem em locais específicos regulando ou alterando determinado órgão ou função. São carregados pela corrente sangüínea em níveis muito baixos e agem como mensageiros, promovendo a comunicação entre as diferentes partes do organismo (COOPER apud ACPO, 1996).

Os hormônios estão presentes na natureza tanto nos animais como nos vegetais. Embora tenham outra estrutura e outras funções, o mecanismo é semelhante.

Devido a isto, uma substância que interfere no mecanismo de ação hormonal pode alterar as funções de seres vivos de diversas espécies.

Todo desenvolvimento biológico está sob o controle de várias mensagens químicas que transferem instruções dos genes para seus alvos, direcionando o desenvolvimento. Hormônios, neurotransmissores, fatores de crescimento, entre outros são elementos chave para esses sistema de mensagens (COOPER op.cit.).

1.9.1 Interferentes Hormonais - Disruptores Endócrinos

Um agente "disruptor" hormonal é um agente exógeno que interfere na síntese, reserva, liberação, transporte, metabolismo, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais do organismo responsáveis pela regulação da homeostase e dos processos de desenvolvimento (KAVLOCK, 1996).

A Figura 4 mostra esquematicamente os interferentes hormonais.

Figura 4 - Interferentes Hormonais (ACPO,2003)

A disrupção hormonal é atualmente uma das prioridades na agenda internacional de saúde e meio ambiente.

Em 1997 a UNEP - United Nations Environmental Programme, conjuntamente a outros órgãos ligados à políticas de saúde, meio ambiente, ciência e tecnologia se reuniram para uma revisão científica do estágio de conhecimento atual sobre os disruptores endócrinos.

Foi proposto um inventário de todas as pesquisas concernentes aos disruptores hormonais a fim de disponibilizá-lo para a comunidade científica.

A seleção e a validação das metodologias de "screening" e testes passou a ser coordenado pela OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) (EPA, 1997).

Como resultado, os países participantes resolveram criar comitês de estudos que estão revendo as legislações sobre qualidade e segurança da água, que deverão desenvolver novas pesquisas capazes de identificar os "disruptores endócrinos".

Estudos levaram ao entendimento do impacto da contaminação ambiental sobre a saúde e sabe-se que substâncias químicas lançadas no meio ambiente podem interferir nos sistemas químicos naturais que dirigem o desenvolvimento biológico dos seres vivos (MYERS, 2002).

A contaminação por compostos hormonalmente ativos é global, especialmente para aqueles organismos que pertencem aos níveis tróficos mais altos devido a bioacumulação (MYERS, op.cit.).

A contaminação se dá principalmente pela redistribuição dos poluentes através do transporte atmosférico e aquático.

Os efeitos de exposição podem ser observados em níveis de concentrações extremamente baixos, abaixo daqueles que eram relevantes para a saúde uma década atrás. Atualmente é possível se detectar compostos abaixo de partes por bilhão. Isto era imensurável há duas décadas atrás, pois não havia instrumentos com tal limite de detecção.

As atuais descobertas indicam que os sistemas de mensagens são vulneráveis à disrupção.

O hormônio mais focalizado, suscetível as interferências era o estrogênio, porém atualmente tem se observado que os contaminantes atuam sobre outros hormônios, levando a efeitos como baixa da resistência às doenças, funções cognitivas, fertilidade, entre outros.

1.9.2 Pesticidas como Disruptores Endócrinos

Misturas de pesticidas e fertilizantes podem apresentar uma grande variedade de efeitos na saúde humana e animal, principalmente no período de desenvolvimento, durante a fase embrionária e nos períodos de crescimento. As crianças são mais suscetíveis à exposição as misturas de pesticidas. O intenso uso dos pesticidas, que são contaminantes neurologicamente ativos, pode levar a diminuição das habilidades cognitivas, ter influência no sistema endócrino e imunológico (JAEGER et al., 1999).

Pesticidas e fertilizantes adicionados à água potável foram administrados em ratos. Os animais apresentaram alterações nas funções endócrinas, imunológicas e no sistema nervoso. Essas alterações se deram nas concentrações encontradas em água subterrânea (JAEGER op. cit.)

Diversos experimentos foram realizados com vários organismos vivos para avaliar 146 substâncias potencialmente disruptoras endócrinas. Essas foram classificadas em 1, 2 e 3, sendo que:

- 1 - evidência de disfunção endócrina em organismo vivo
- 2- evidência de potencial causador de disfunção endócrina
- 3- não apresentaram evidência

1.9.3 Ação dos Pesticidas Organoclorados

Os pesticidas organoclorados, em estudo com mamíferos e outros organismos, apresentaram evidências de causarem disrupção endócrina.

Os seguintes efeitos foram observados:

Clordanas - efeitos antiestrogênicos, aumento de células neoplásicas, alteração na homeostase endócrina.

DDT técnico - mistura pp'-DDT + op'-DDT e seus metabólitos: p,p'-DDD ; o,p'-DDD ; p,p'-DDE e o,p'-DDE.

As atividades estrogênicas dos isômeros do DDT e dos seus metabólitos tem sido intensamente estudadas e apresentaram efeitos diretos e indiretos em pássaros como a interferência no metabolismo do cálcio; redução na ovulação em coelhos, alteração na homeostase endócrina.

Há abundância de evidência de efeitos estrôgenicos na competição do estradiol no estrogênio receptor como efeitos antiandrogênico (GÜLDEN et al. 1998).

O o,p'-DDT tem maior atividade estrogênica que p,p'-DDT.

O o,p'-DDD e o,p'-DDE também apresentam atividade estrogênica;

O p,p'-DDD e p,p'-DDE apresentam atividade androgênica e se mostraram anti androgênicos (KELCE et al. 1995).

O lago Apopka na Flórida, altamente contaminado por DDT, em 1980 apresentou 90% de redução na taxa de nascimento dos crocodilos e malformação genital nos machos.

A poluição nos Grandes Lagos por DDT, PCBs e dioxinas causaram desordem na fertilidade e alta taxa de mortalidade em embriões de pássaros e peixes (SCHÄFER & ZAHRADNIK, 1995).

Gama-HCH (Lindane) - causa efeitos nos hormônios esteroídes em peixes; Interferem tanto nos estrogênos como nos androgênos (TOMCZAK et al., 1981).

HCB - Hexaclorobenzeno - reduz os níveis de testosterona, patologia testicular e ovariana nos ratos, indução de enzimas no fígado (BESTEN et al., 1993), (ELISSALDE & CLARK, 1979), (SMITH, 1987), (IATROPOLUS, 1976).

Aldrin - diminuição da produção de hormônios na pituitária em peixes (*Teleoste*), alteração na reprodução (SINGH, 1981), (SINGH, 1982), (KIME, 1995).

Dieldrin - idem ao aldrin e inibição na ligação do receptor androgêno.

É importante ressaltar que em estudos com animais, o sistema reprodutivo é o mais sensível a substâncias estranhas que outros órgãos. O efeito cumulativo de várias substâncias que são ativas no meio ambiente também devem ser considerados.

1.9.4 Ação das Bifenilas Policloradas (PCBs)

A toxicidade dos PCBs é estudada desde da década de 30.

BENETT et al., em 1938 mostraram que ratos expostos a PCBs apresentaram lesões hepáticas extensas.

MILLER em 1944 utilizou cobaias, coelhos e ratos e confirmou a hepatotoxicidade dos PCBs;

KIMBROUGH et al. em 1972 encontrou várias anomalias em ratos, como hipertrofia das células hepáticas, adenofibrose, entre outras.

No mesmo ano BITMAN e colaboradores, estudando o efeito dos PCBs em perdizes encontraram aumento na atividade estrogênica, aumento da atividade das enzimas hepáticas, queda dos níveis de vitamina A e queda na produção dos ovos.

VOS, 1972 verificou alta mortalidade em aves expostas, principalmente com danos às células cerebrais.

O tecido cerebral constitui-se num indicador de intoxicação devido ao seu alto conteúdo de lipídeos.

As mortes decorriam principalmente de edema cerebral, seguidas de pneumonia e diarreia.

PEAKALL e colaboradores observaram os efeitos sobre os ovos de galinhas e constataram baixa natalidade devido à grande mortandade de embriões ocasionadas por aberrações cromossômicas.

ALLEN et al., 1973 realizou estudos com macacos e observou lesões na pele, edema subcutâneo, hipertrofia do fígado, hipertrofia e hiperplasia da mucosa gástrica.

A mistura de PCBs demonstrou forte evidência de causar efeitos estrogênicos, antiandrogênicos e na tireóide (SAFE, 1994; AHLBORG 1992).

Efeitos nos sistemas reprodutivos como endometrioses, disruptor de mecanismo e efeitos neurocomportamental (JANSEN et al., 1993).

Os PCBs, mesmo em baixas doses, se mostraram particularmente deletérios no desenvolvimento pré-natal e na fertilidade de muitos organismos.

A deposição de PCBs nos tecidos gordurosos, em particular no tecido celular subcutâneo, é destacado por todos os autores.

1.9.5 Efeitos em Seres Humanos

Os PCBs e os inseticidas organoclorados são quimicamente semelhantes. Ambos mostraram-se disseminados em todos os compartimentos ambientais e ambos se depositam no tecido adiposo.

Considerando-se a toxicidade desses compostos, demonstrada em estudos com animais, a insofismável demonstração da sua toxicidade se deu no caso do aparecimento do "YUSHO", no Japão.

Em 1968, cerca de 1000 pessoas consumiram óleo de arroz contaminado com PCB.

Embora neste caso tenha sido uma intoxicação aguda, considerando-se que os pesticidas organoclorados e os PCBs se acumulam no organismo humano, o acúmulo de tais substâncias trazem conseqüências à saúde humana (NOGUEIRA, 1980).

Em seres humanos foram detectadas numerosas lesões cutâneas, além de várias outras disfunções, principalmente naquelas pessoas que tiveram exposição ocupacional.

Embora haja muitos pontos conflitantes com relação aos efeitos das substâncias exógenas no organismo humano, estudos epidemiológicos tem apontado para a redução da fertilidade e incidência de tumores de mama e testicular, principalmente nos países altamente industrializados (VOM SAAL et al, 1992).

Os pesticidas organoclorados e os PCBs interferem na reprodução. Em pessoas expostas, esses compostos foram encontrados no fluido folicular, no muco cervical e no plasma (LONGNECKER, et al., 2001).

Isto é de grande relevância porque os processos vitais biológicos ocorrem no plasma, como por exemplo a implantação e o desenvolvimento embrionário (LONGNECKER, op.cit.)

1.9.6 Substâncias químicas endocrinamente ativas no meio ambiente

As seguintes substâncias: PCDD (Dioxinas policloradas), PCDF (Dibenzo-furanos) PCBs, ftalatos, HCB, clordanas, lindane e DDT são substâncias endocrinamente ativas e de alta importância do ponto de vista ecotoxicológico.

Elas atuam diretamente no sistema endócrino se ligando ao receptor estrógeno ou indiretamente por ação sobre outros componentes do sistema endócrino.

Causam efeitos adversos na reprodução com efeitos consideráveis nas populações e nos níveis do ecossistema.

Estudos realizados na Inglaterra revelaram que peixes que vivem em ambientes que recebem efluentes das ETEs apresentaram efeitos estrogênicos. Foi observado especialmente o fenômeno da feminilização das trutas (PLUTA, 1995).

Portanto dados indicam que efeitos estrogênicos não podem ser excluídos em corpos hídricos que recebam cargas de efluentes.

Compostos químicos procedentes de várias origens como tráfego, da agricultura, indústria e efluentes domésticos são transportados à longas distâncias através do ar, da água desde do Ártico até a Antártica.

O Instituto Canadense para Pesquisa em Políticas Públicas publicou um relatório sobre problemas endócrinos e reprodutivos em 16 espécies da região dos Grandes Lagos,

incluindo trutas, tartarugas e aves nas quais foram detectadas concentrações de compostos químicos de origem industriais e pesticidas (COLBORN et al., 1990).

Mamíferos, reptéis e peixes apresentaram distúrbios hormonais, no sistema imunológico, no metabolismo, no comportamento e reprodutivo.

Os pesticidas organoclorados e os PCBs se mostraram particularmente prejudiciais no desenvolvimento dos fetos.

Mesmo que em doses muito pequenas, esses compostos podem ter efeitos nos indivíduos, nas populações e nas comunidades. Se presentes na fase fetal de desenvolvimento, especialmente quando os principais órgãos ainda estão sendo formados e o cérebro está sendo programado para controlar e responder os sinais hormonais durante a vida, esses compostos podem desencadear mudanças bioquímicas que afetam o desenvolvimento dos sistemas nervoso, imunológico, endócrino, reprodutivo, digestivo, e esses efeitos provavelmente são irreversíveis (VOM et al., 1992).

Os mamíferos marinhos estão especialmente expostos ao risco porque vivem no topo da cadeia alimentar (REIJNDERS, 1994).

Tanto nos ecossistemas aquáticos como nos terrestres, os organismos estão expostos a misturas complexas de substâncias, as quais podem interagir de forma antagônica, aditiva ou sinérgica.

A União Européia listou mais de 100.000 substâncias químicas que foram comercializadas, porém dados de volume de produção, emissão e efeitos ambientais desses compostos são de modo geral insuficientes e incompletos.

O cloro e os hidrocarbonetos clorados são substâncias largamente utilizadas na indústria química. Na Alemanha, 3 milhões de toneladas de cloro são usados anualmente na desinfecção da água para consumo humano, na produção de solvente, de PVC, de fármacos, de pesticidas, etc. (STATISTISCHES BUNDESAMT, 1995).

Há mais de 20 anos compostos organoclorados tem sido altamente discutidos devido à sua persistência, toxicidade e bioacumulação (STEGER, 1991).

Embora muitos compostos como DDT, PCP, clordanas e PCBs estejam proibidos ou altamente restritos, em alguns países o uso ainda é permitido.

Os dados de resíduos destes compostos na biota e também sua toxicidade, os classificam como os principais disruptores endócrinos e tem levado a extensa pesquisa na substituição dos mesmos tanto nos processos como nos produtos (KLEEMEYER et al., 1995).

Não só os compostos organoclorados, mas também outros compostos estão sob investigação como TBT (tributiltin), ftalatos, nonilfenol e outros grupos de pesticidas.

A substituição nos processos e nos produtos é uma das ações para reduzir e eliminar as emissões destes compostos. A legislação para testes de produtos químicos deve levar em conta as novas descobertas com relação aos compostos que causam disrupção endócrina, antes de serem introduzidos comercialmente (KLEEMEYER op. cit.).

1.10- Fármacos

Os esgotos municipais contém uma gama de compostos orgânicos persistentes derivados das diversas atividades humanas, como aqueles usados diariamente na higiene pessoal, no asseio das roupas, louças entre outras.

Entre os diversos grupos de compostos, são encontrados os produtos farmacêuticos e os produtos de cuidados pessoais, os quais são usados em grandes quantidades em todo o mundo.

Esses compostos não são removidos nas plantas de tratamento de esgotos e são incorporados ao meio ambiente, através das descargas destas plantas de tratamento.

Os medicamentos utilizados na medicina veterinária também são lançados no meio ambiente através dos excrementos e transporte pela água das chuvas.

Para se evitar a ingestão destas substâncias, mesmo em baixas concentrações, através da água potável é necessário se desenvolver métodos para reduzir a introdução destes compostos no meio ambiente melhorando as plantas de tratamento de esgotos, e elimina-los no tratamento da água potável para consumo humano.

Fármaco é uma denominação genérica para compostos utilizados tanto na medicina humana como na veterinária. São substâncias químicas usadas para diagnósticos, tratamentos (cura e mitigação), alteração ou prevenção de doenças (AYSCOUGH, et al., 2000).

Estes compostos não tem limites ambientais estabelecidos e pouco se conhece sobre os possíveis efeitos sinérgicos que podem ocorrer no ambiente, os quais devem ser dependentes do comportamento farmaco-cinético como meia vida, metabolismo, excreção, etc.

Uma das razões da falta de dados é que a regulamentação de drogas é feita por agências de saúde, as quais não consideram as questões ambientais, pois até recentemente os fármacos não eram vistos como substâncias potencialmente tóxicas ao meio ambiente.

Porém as drogas são desenvolvidas com a intenção de que apresentem efeitos biológicos. Muitas delas são lipofílicas afim de que possam atravessar membranas; são resistentes para evitar que se tornem inativas antes do efeito de cura.

Sendo assim, as substâncias medicinais apresentam propriedades semelhantes a outros xenobióticos, e podem ser bioacumuladas e provocar efeitos nos ecossistemas aquáticos (HALLING-SORENSEN et al., 1998).

1.10.1 Introdução de produtos farmacêuticos no ambiente aquático

A figura 5 mostra esquematicamente a introdução de produtos farmacêuticos no ambiente aquático.

Figura 5 - Introdução de produtos farmacêuticos no ambiente aquático

1.10.2 Disruptores Endócrinos e Fármacos na Água Potável

Sabe-se da ocorrência de vários contaminantes potenciais na água, porém não se conhece a ação deles conjuntamente e muitos desses compostos não são detectados durante o processo de tratamento da água.

Os sistemas de tratamento de água e esgotos muitas vezes não são efetivos na eliminação de certas substâncias (ANDERSON, 2000).

O problema é que existem milhares de compostos diferentes e é preciso definir qual deles analisar, qual deles tem impacto na saúde pública, como as empresas de tratamento devem tratar o problema e como oferecer qualidade na água distribuída a uma população que cresce rapidamente (ANDERSON, op.cit.).

Deve-se priorizar quais compostos são importantes, identifica-los e quantifica-los. Para isso é necessário novos conhecimentos e novos equipamentos.

1.10.3 Porque os fármacos estão sendo encontrados no meio ambiente - questões analíticas

Muitos compostos químicos tem sido estudados no meio ambiente. Em um estudo prévio, um "screening" é feito por GC/MS para se verificar quais substâncias estão presentes na amostra.

Os poluentes prioritários, os compostos orgânicos voláteis (VOCs), os pesticidas e PCBs apresentam propriedades que possibilitam analisa-los por GC/MS. Eles tem alta pressão de vapor que permite entrar na fase gasosa e serem analisados por cromatografia a gás, ou eles são hidrofóbicos, o que permite serem analisados estruturalmente por GC/MS (SEDLAK, 2000).

Por outro lado, os fármacos tem baixa pressão de vapor, um coeficiente de partição relativamente baixo e grupos funcionais que ficam presos nas colunas da GC. Por isso, os fármacos não apresentam um bom comportamento nos sistemas de GC/MS (SEDLAK, op cit.).

Isto é uma das razões porque os fármacos não são detectados como a maioria dos POPs.

No entanto, sabe-se que eles estão no meio ambiente e para analisa-los é necessário novas tecnologias, como a LC/MS ou LC/MS-MS (SEDLAK, op cit.).

Esses compostos estão em baixas concentrações e a extração em fase sólida é o melhor meio e freqüentemente esta extração requer fases específicas.

Para o "clean up" dos POPs é utilizada a sílica, mas não é eficiente para fármacos porque estes tem polaridade similar aos compostos encontrados na matéria orgânica natural, e as substâncias húmicas interferem na detecção por LC/MS.

Por isso a fase reversa para o clean up é mais indicada e para detecção de baixas concentrações, a tandem LC/MS-MS é bem eficiente (SEDLAK, op.cit.).

1.10.4 Fármacos no Ambiente Aquático

A Agência Europeia para Avaliação de Produtos Médicos (EMA) recebeu uma solicitação do Comitê dos Fabricantes de Produtos Medicinais (CPMP) para avaliar o risco ambiental dos produtos farmacêuticos de uso humano.

A relevância da avaliação do risco potencial dos fármacos no meio ambiente se dá pelo grande consumo.

Na União Europeia são consumidos mais de 100 toneladas por ano de medicamentos.

Embora as informações sejam escassas, sabe-se que drogas, como são denominadas, estão presentes nos rios e mesmo em baixas concentrações, muitas delas podem causar efeitos ecotoxicológicos crônicos e agudos no ambiente aquático.

Porém há poucas informações sobre efeitos ambientais como destino e comportamento.

Comparadas a outros campos da legislação ambiental que tratam dos componentes químicos industriais, as informações sobre risco ambiental dos fármacos são muito limitadas (CSTEE, 2001).

Do ponto de vista científico é injustificável, uma vez que estes compostos são consumidos em grandes quantidade; tem modo de ação específico tanto terapêutica como toxicologicamente, são lançados direta e indiretamente no ambiente e tem sido detectados nos corpos hídricos (CSTEE, op. cit.).

Como sugestão para a avaliação de risco se recomenda a aplicação das mesmas metodologias empregadas para formulação e produção de produtos químicos industriais.

Deve-se entretanto considerar as propriedades dos diversos grupos, as quantidades lançadas, utilizando as informações farmacocinéticas disponíveis tanto do composto, como dos seus metabólitos.

Os excipientes também podem ocorrer em concentrações relativamente altas, embora não produzam riscos à saúde humana. Seus riscos ambientais podem ser relevantes e também necessitam de investigação.

Recomenda-se adotar metodologias de verificação de risco já usadas para compostos industriais e desenvolvimento de estratégia para verificar o risco de exposição às misturas, pois normalmente se avalia o composto individualmente.

Os produtos veterinários também devem ser avaliados.

Como princípio da precaução deve-se investigar prioritariamente os esgotos e as estações de tratamento como a principal fonte de emissão para o ambiente.

As informações ecotoxicológicas com bactérias, algas, crustáceos e peixes também devem ser utilizadas na verificação preliminar de riscos.

A concentração ambiental prevista (PEC) é usada tanto pela União Européia como pela OECD para a verificação de risco de compostos industriais.

Esta informação não é disponível para os compostos farmacêuticos.

O CPMP propôs uma concentração inicial de 0,01µg/l como PEC, mas este valor não é validado cientificamente, pois alguns fármacos causam efeitos em concentrações menores (DERKSEN apud CSTEE, 2001).

Uma alternativa proposta é um modelo que considere a persistência da substância, da afinidade com partículas sólidas, da quantidade diária consumida e da carga de efluentes lançada após o tratamento nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e também o processo de inibição microbiológica na ETE (CSTEE, op. cit.).

1.10.5 Riscos ambientais dos fármacos

A relevância para a saúde humana é evidente, porém a primeira dificuldade é devido a grande variedade de compostos disponível no mercado e o modo de ação é muito diversa (MARTINDALE apud CSTEE, 2001).

A ocorrência e mecanismos de ação de fármacos no ambiente é um assunto recente e existem poucos dados disponíveis sobre esta questão.

Na Europa a ocorrência destes compostos na água tem chamado atenção em especial dos produtores de água potável (MON apud CSTEE, 2001).

Para a verificação de risco ambiental as informações das emissões são pré-requisitos requerendo informações sobre produção, consumo e o metabolismo no organismo humano, tanto do composto como dos metabólitos.

Metabolismo:

O grau, a taxa e o mecanismo de metabolismo varia grandemente entre os diversos compostos.

No anexo 1 tem-se a bula de um anti-hipertensivo, o atenolol, onde pode se observar uma informação importante -" *No ser humano, a absorção de uma dose oral é rápida e parcial. Assim cerca de 50% são absorvidos pelo trato gastrointestinal e o restante é excretado inalterado pelas fezes*".

As excreções fecal e urinária são as principais rotas de eliminação dos fármacos.

Estas excreções podem ser levadas diretamente às águas ou indiretamente pelos efluentes das ETEs, além daqueles não consumidos que sobram nas embalagens e são descartados no lixo comum.

Em alguns lugares, o produto sólido provenientes do tratamento dos esgotos, é usado na adubação em áreas agrícolas, podendo ser também uma fonte de emissão para as águas superficiais, sedimentos e águas subterrâneas.(BYRNS, 2001).

Consumo

É um dado importante na avaliação de risco ambiental. Na tabela 1 tem-se o consumo de alguns fármacos em países da Europa.

Tabela 1- Consumo de alguns fármacos na Europa

Substância	Quantidade em toneladas	País	Referência
Ácido Acetilsalicílico (Aspirina)	> 500	Alemanha	(Ternes, 2000)
Ibuprofen	180		
Diclofenac	75		
Bezafibrate	45		
Ibuprofen	33.2	Dinamarca	(Jorgensen et al., 2000)
Diclofenac	1.2 x 10 ⁶ prescrições (tabletes de 50 mg)	Holanda	(CSTEE, 2001)
Ácido Acetilsalicílico (Aspirina)	1.2 x 10 ⁶ prescrições (tabletes de 80 mg)	Holanda	(CSTEE, 2001)

1.10.6 Destino e comportamento no ambiente aquático

A estação de tratamento de esgotos (ETE) tem papel fundamental na emissão desses compostos para o ambiente aquático.

Portanto informações sobre degradação (taxas e rotas) sob condições aeróbias e anaeróbias são fundamentais, juntamente com as características físico-químicas como solubilidade na água.

Nas ETEs estes compostos podem ser degradados, adsorvidos ou ainda serem reativados como resultado da atividade microbiana.

Estudos de degradação em ETEs de compostos como analgésicos, antibióticos, oncolíticos, hormônios, entre outros variaram na biodegradação.

No caso do ácido clofíbrico que é um regulador de lipídeos e cujos derivados metabolizados são o clofibrato, o etofibrato e o etonilfibrato teve um comportamento totalmente diferente.

O composto desativado no organismo humano, pode ser ativado novamente na ETE pela ação microbiana.

Na ETE os glucuronídeos foram ativados pela deglucorinação microbiana (GEZONDHEIDSRAAD apud CSTEE, 2001).

Outra fonte importante são os efluentes hospitalares, onde as concentrações de drogas individuais ocorrem acima de 100µg/l no meio aquoso e acima de 100 mg/l em sedimentos (DERKSEN apud CSTEE, 2001).

Diariamente nos hospitais são administrados vários grupos de substâncias, além dos adjuvantes a eles associados como componentes.

Também são utilizadas substâncias diagnósticas e desinfetantes.

Todos esses compostos produzem uma mistura complexa com efeitos similares aos biocidas e pesticidas (KÜMMERER apud WHO series, 1998).

Portanto é necessário monitorar estas principais fontes emissoras de fármacos para o ambiente aquático.

1.11 Estruturas Químicas de Pesticidas Organoclorados, Bifenilas Policloradas, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Fármacos

Figura 6 - Estruturas químicas de alguns compostos analisados

Pesticidas Organoclorados		
Aldrin	Dieldrin	Endrin
HCB	HCH	α - HCH
β - HCH	δ - HCH	Mirex

Bifenilas Policloradas -PCBs

PCB -8

PCB- 18

PCB -110

PCB -128

PCB - 194

PCB - 206

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos , SILVA (2003)

Bifenil

2 - Metilnaftaleno

Naftaleno

Acenaftileno

Acenafteno

Fluoreno

Fenantreno

Antraceno

Pireno

Criseno

Fármacos

Atenolol

Bezafibrate

Buformin

Cafeína

Diclofenac

Diazepam

Ibuprofen

10,11- Dihydrocarbamizepina

1.12 Área de Estudo

"A Política Estadual de Recursos Hídricos tem por objetivo assegurar que a água, recurso natural essencial à vida, ao desenvolvimento econômico e ao bem-estar social, possa ser utilizada em padrões de qualidade satisfatórios por usuários e pelas gerações futuras, em todo território do Estado de São Paulo"

Artigo 2º, seção I, capítulo I ("Objetivos e Princípios"), título I ("Da Política Estadual de Recursos Hídricos"),
Lei 7663, 30 de dezembro de 1991

Represa Billings

"O Reservatório Billings recebeu, ao longo de décadas, toda espécie de carga residuária industrial e doméstica da Região Metropolitana de São Paulo, contendo inúmeros contaminantes químicos, muitos dos quais de elevada toxicidade"

(Kussama, A.C.,1997)

Localizada na região sudeste da capital paulista (23°42' e 23°45' S ; 46°27' e 46°22' W), numa altitude média de 746,5 m a represa Billings foi construída na década de 20 pela empresa canadense Light & Power, com a finalidade de fornecer água para movimentar as turbinas da usina Henri Borden, em Cubatão, na Baixada Santista e também serviria como uma reserva estratégica para abastecer a população de São Paulo.

Atualmente, juntamente com a Represa Guarapiranga, constitui-se no principal reservatório da região metropolitana de São Paulo (CETESB, 1989).

O Reservatório Billings, com uma área de drenagem de 560 Km² e um volume aproximado de 1,2 bilhões de metros cúbicos e vazão média de 18m³.s⁻¹, inunda uma área de 127Km², com profundidade média de 10 metros.

Sua bacia é formada ao norte pelos rios Tamanduateí, Guaió e Taiaçupeba, todos afluentes do rio Tietê; ao sul pelos rios Quilombo, Cubatão e Capivari-Monos; a oeste faz fronteira com a bacia de drenagem do rio Guarapiranga (ROCHA, 1984).

A bacia do complexo Billings é composta pelos municípios de Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra, Diadema, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo.

A captação de água para abastecimento se dá através do braço do rio Grande, junto à ponte da Via Anchieta, onde foi necessário barrá-lo, para evitar mistura de águas do corpo central, que pudesse inviabilizar a captação (CETESB, 1992).

O Reservatório encontra-se no alto da Serra do Mar, na exuberante Mata Atlântica, rica em biodiversidade, o que propiciou múltiplas atividades como a instalação de colônias de pescadores, estaleiros e atividades agrícolas. São praticadas atividades hortifruti-granjeiras, com destaque para as hortaliças, nos municípios de Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra. A tendência geral de ocupação é de chácaras de recreação e lazer e clubes de fim-de-semana, dada a aproximação da conurbação metropolitana, carente de espaços verdes (CETESB, 1992).

Há ainda uma reserva de Guaranis naquela região e a beleza do seu entorno fez com que um dos seus recantos fosse chamado de Eldorado. (Nivaldo de Almeida, comunicação pessoal).

O Problema

No Brasil, o Estado de São Paulo se destaca pela amplitude da distribuição das represas, bem como a variedade de sua localização geográfica. As represas formam um conjunto que acumulam significativa coletânea de informações sobre processos ambientais, econômicos e sociais. Sua caracterização, levando em conta essas

características e seus impactos, representa um avanço importante do ponto de vista conceitual: a evolução das represas está intimamente ligada às transformações sociais e econômicas ocorridas no estado.

As informações sobre os eventos ecológicos, biológicos, sociais e econômicos ao longo da bacia hidrográfica ficam registrados nas variáveis de estado e nos processos em curso nas represas.

Portanto, as represas podem ser consideradas “reservatórios ou acumuladores de informações” da bacia hidrográfica (TUNDISI, 1986).

Durante mais de 50 anos, a represa Billings recebeu uma carga de esgotos domésticos e industriais de toda a região da Grande São Paulo.

A represa passou a receber o bombeamento do rio Pinheiros em 1940 afim de aumentar a produção energética e as águas do reservatório começaram a ser utilizadas para o abastecimento somente 18 anos depois, devido a falta d'água em São Paulo.

Na década de 60, a disponibilidade de água possibilita que indústrias se instalem em Cubatão.

A carga poluidora que atingiu o Reservatório Billings em Pedreira chegou a 235.400 Kg DBO/dia em 1990(CETESB, 1990).

Com a promulgação da Constituição do Estado de São Paulo, em 1990, o artigo 46 determinou a suspensão do bombeamento dos esgotos para a represa, prevendo exceções para a contenção de enchentes e a geração de energia elétrica.

A Resolução das secretarias estaduais do Meio Ambiente, da Energia e dos Recursos Hídricos e Saneamento n.º 03/92 de 04/09/92 restringiu o bombeamento do canal do rio Pinheiros para a represa, porém o bombeamento foi retomado inúmeras vezes.

LAMPARELLI et al.(1996) estudou a relação das comunidades aquáticas do complexo (plâncton, bentos e peixes), visando avaliar o grau de degradação, enfocando a contribuição dos contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes na água e no sedimento e concluiu-se que o grau de toxicidade e atividade mutagênica em algumas amostras de água, alertam para a necessidade de cuidados na utilização da água para abastecimento público.

A mortandade de peixes também foi monitorada, e um estudo realizado por MARTINS (1996), observou-se que, por exemplo, em 1994 foram registradas 41 ocorrências no Estado de São Paulo. Dessas ocorrências, 56 % foram provocadas por ações antrópicas como lançamento de efluentes domésticos e/ou industriais, por despejo de substâncias tóxicas, manuseio de produtos para agropecuária e controle de pragas.

No Reservatório Billings, 100% dos casos, ocorreram devido o aporte do rio Pinheiros com sua carga poluidora (GUAZZELLI, 1992).

Além das questões ambientais, o sistema abriga um outro sério conflito que é a ocupação desordenada em torno do reservatório.

O Estado de São Paulo tem 248.000 Km² , contendo a rede urbana mais densa das Américas é provavelmente, a mais densa da América Latina e talvez uma das mais densas do mundo ocidental (AB'SABER, 1996).

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) apresenta uma enorme complexidade urbana, social, político-territorial, ambiental, econômica e, especialmente, hídrica.

A RMSP é um exemplo de como o crescimento desordenado pode prejudicar o abastecimento de água.

Embora a Lei de Proteção dos Mananciais, de 1976, proíba qualquer tipo de

ocupação em áreas de mananciais, as populações em condições sócio-econômicas restritas foram obrigadas a se instalarem nesses locais.

Entre 1989 a 1999 a bacia da Billings perdeu 6,6% da cobertura vegetal (ISA, 2002).

A expansão urbana representa 21,9 Km² e ocorreram em áreas com severas restrições ambientais, como encostas íngremes, regiões inundáveis e várzeas (ISA, 2002).

Além da falta de saneamento, que é uma das características dessa suburbanização.

LEI DE PROTEÇÃO AOS MANANCIAIS n.º 9.866, de 28/11/97

ARTIGO 1º - Estabelece diretrizes e normas para a proteção e a recuperação da qualidade ambiental das bacias hidrográficas dos mananciais de interesse regional com prioridade para o abastecimento das populações atuais e futuras do Estado de São Paulo.

ARTIGO 2º - São objetivos da presente Lei:

- *preservar e recuperar os mananciais de interesse regional no Estado de São Paulo;*
- *compatibilizar as ações de preservação dos mananciais de abastecimento e as de proteção ao meio ambiente com uso e ocupação do solo e o desenvolvimento sócio-econômico;*
- *promover uma gestão participativa, integrando setores e instâncias governamentais, bem como a sociedade civil;*
- *descentralizar o planejamento e a gestão das bacias hidrográficas desses mananciais, com vistas a sua recuperação e proteção;*
- *integrar os programas de políticas habitacionais à preservação do meio ambiente.*

PARÁGRAFO ÚNICO

As águas dos mananciais protegidos por esta lei são prioritárias para abastecimento público em detrimento de qualquer outro interesse.

1.13 Objetivo Geral

Realizar estudo analítico-ambiental na Represa Billings, afim de verificar a ocorrência de poluentes orgânicos em amostras de água e sedimento.

1.14 Objetivos Específicos

- Aplicação e validação de metodologia analítica para determinação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em águas naturais.
- Avaliação da contaminação em sedimentos não perturbados, coletados através de testemunhos.
- Aplicação e validação de metodologia analítica para determinação de poluentes orgânicos persistentes em águas intersticiais.
- Estudo, desenvolvimento, aplicação e validação de metodologia analítica para determinação de fármacos em água e sedimento.
- Participação no projeto POSEIDON* para desenvolvimento de novas metodologias para detecção de PPCPs " Pharmaceuticals & Personal Care Product Ingredients" em amostras provenientes das plantas de tratamento de esgotos, de água de rios e de água potável.
- Correlacionar a influência de ambas matrizes (sedimento-água) para avaliar a qualidade do corpo hídrico destinado ao abastecimento público.

POSEIDON - projeto da União Européia, coordenado pela Alemanha

***"as any analytical chemist knows,
what you see depends on what you
look for".***

Lynn Roberts, Analyzing the Ignored
Environmental Contaminants

2- MATERIAL E MÉTODOS

2.1-Amostragem

Foram realizadas quatro campanhas para coleta de água e sedimento, em julho e novembro de 1999, maio de 2000 e janeiro de 2001.

2.1.1-Pontos de Amostragem

Os pontos de amostragem encontram-se assinalados na Figura 7 – Mapa do Reservatório Billings

ISA, 2003

Figura 7 - Pontos de amostragem no Reservatório Billings

2.1.2- Localização dos Pontos de Coletas

Ponto 1: Pedreira

Próximo a Usina Elevatória de Pedreira

S – 23°42'03 9"

W – 46°39'211"

Profundidade – 4 m

Sedimento – lama escura com forte cheiro

Foi observado que é uma característica daquele ponto uma alta taxa de "sedimentação", daí as baixas profundidades medidas em vários segmentos daquela área, além da enorme quantidade de lixo, principalmente garrafas plásticas e pneus, sendo quase impossível navegar naquele ponto. As margens são depósitos de lixo de toda espécie.

Ponto 2: Bororé

Braço do Bororé

S: 23°48'00 4"

W: 46°39'47 0"

Profundidade: 12 metros

Característica do sedimento: sedimento fino, lodoso totalmente preto com forte cheiro de óleo e graxa.

Neste ponto existe alta densidade populacional à beira do reservatório.

Devido a falta de saneamento há lixo proveniente das moradias próximas ao reservatório.

Ponto 3- Braço do Taquacetuba

Braço do Taquacetuba

S: 23°49'45 6"

W: 46°38'21 2"

Profundidade: 11 metros

Característica do sedimento: sedimento fino cor de argila com uma mescla de sedimento oleoso de cor escura, com a presença de graxa e óleo.

Ponto 4: Pedra Branca

Braço do Pedra Branca

S: 23°49'57 4"

W: 46°38'05 9"

Profundidade: 12 metros

Característica do sedimento: sedimento fino, lodoso totalmente preto com forte cheiro de óleo e graxa

Ponto 5: Rio Grande

S: 23°47'14 7"

W: 46°35'41 8"

Profundidade: 10 metros

Característica do sedimento: sedimento argiloso.

Neste local está localizada a captação para o abastecimento.

Característica da água em todos os pontos: cor esverdeada com a presença de muitas algas em todas as amostras.

2.1.3- Procedimentos de Coleta

Foram coletadas amostras de água e sedimento.

Para a coleta foi utilizado um barco de alumínio com motor de popa.

Em todos os pontos foram feitas as seguintes medidas:

Latitude, longitude, e profundidade.

Para tomada da latitude e longitude foi utilizado um Sistema de Posicionamento Global (GPS) e para a profundidade, uma ecosonda.

2.1.4- Coleta de Água

Primeiramente foram coletadas as amostras de água, para se evitar o revolvimento do sedimento.

Para coleta de água foram utilizadas garrafas de vidro âmbar, com capacidade de 4 litros, previamente tratadas no laboratório, ou seja descontaminadas com solvente.

Esta garrafa foi presa a um suporte adequado e lançada à partir da embarcação.

Em cada ponto de amostragem foram coletados 4 litros de água em uma profundidade de um metro abaixo da lâmina (superfície) da água e imediatamente foi recolhida uma sub-amostra. Esta água era transferida para um frasco de vidro, previamente descontaminado contendo fios de cobre para inibir a ação biológica.

Foi medido o pH e as amostras foram acondicionadas em caixas de isopor contendo gelo.

2.1.5- Coleta de Sedimento

Para a primeira coleta de sedimento foi utilizada uma draga tipo Van Veen, para se conhecer a natureza do mesmo. As amostras de sedimento foram coletadas em duplicatas.

As amostras de sedimento foram acondicionadas em recipientes de alumínio, etiquetadas e preservadas em caixas de isopor contendo gelo.

No laboratório, as amostras foram mantidas em freezer.

2.1.5.1- Coleta de Sedimento com Amostrador Vertical

Na figura 8 tem-se o amostrador de queda livre para coleta de sedimento

Figura 8 - Amostrador de Queda Livre para coleta de sedimento

Este amostrador de queda livre foi desenvolvido a fim de se coletar amostras de sedimentos não perturbados e também facilitar a coleta da água na interface sedimento-água. Em cada ponto foram feitas coletas em duplicata, ou seja, foram utilizados dois tubos que eram retirados totalmente preenchidos de sedimento.

Após estes tubos serem retirados da água, os mesmos tinham a parte inferior tampadas e da parte superior era retirado imediatamente água de interface através de sifonamento. Após a coleta da água de interface, a parte superior do tubo também era fechada e estes tubos foram mantidos na posição vertical até o

momento de se extrusar o sedimento. No final do dia, terminada a coleta, os sedimentos contidos nos tubos foram extrusados.

Figura 9 - Amostra de sedimento sendo extrusada

Antes porém cada tubo foi marcado a cada 6 cm , perfazendo assim dez frações de amostras por tubo.

A cada 6 cm o sedimento foi extrusado e misturado com a fração correspondente de um segundo tubo, pois a coleta foi feita em duplicata.

Este material foi homogeneizado e criado sub-amostras, que foram numeradas de acordo com a fração; Cada fração foi acondicionada em bandejas de alumínio e preservadas sob refrigeração.

Com este procedimento de coleta foi possível se ter várias porções de sedimentos de diversas profundidades, que futuramente poderão ser comparadas com a taxa de sedimentação.

Portanto, para cada ponto coletado foram criadas 10 ou 11 sub-amostras.

Foi também anotado o tipo de sedimento para cada amostra.

As amostras foram preservadas sob refrigeração, pois para a extração da água intersticial as amostras de sedimentos não devem ser congeladas.

2.1.6- Descrição do Amostrador

Foi projetado e desenvolvido um amostrador de queda livre para coleta de sedimento (FIGURA 8). que consiste de um tubo de aço inox de 3 polegadas de 60 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro, duas hastes laterais para sustentação da caixa de cabo e duas hastes laterais que funcionam como respiro, válvula de retenção, parafuso lateral para fixar o "liner"(tubo de alumínio que é colocado dentro do amostrador e nele fica contido o sedimento coletado), caixa de cabo de ataque - onde fica o cabo (corda), mosquete para prender o cabo, tampa de PVC, quatro aletas-guia para que a queda se dê sempre verticalmente, gatilho que aciona o cabo.

Funcionamento

Primeiramente deve-se conhecer a profundidade e o tipo de sedimento. Para tal, a profundidade foi medida com ecosonda e para verificar o tipo de sedimento se lançava a draga (Van Veen).

Uma vez tendo estas informações estimava-se a altura de queda para lançar o equipamento, sendo que quanto mais compacto o sedimento maior deve ser a altura de ataque para que ocorra o cravamento e o "liner" seja preenchido com a amostra.

2.2- Metodologia Analítica

Neste trabalho foi empregado o método proposto pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) de extração em fase sólida para extração de compostos orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas, bifenilas policloradas, entre outros em amostras de água (EPA, Met. 525).

A extração em fase sólida (SPE) é um método para preparação de amostras no qual uma fase sólida estacionária é colocada em uma seringa de plástico ou vidro e usada para seletivamente extrair, concentrar e purificar determinado analito antes da análise por cromatografia a gás ou a líquido.

Nos últimos anos esta técnica tem substituído a tradicional extração líquido-líquido (LLE), sendo possível extrair grupos de analitos em diversos campos como farmacêuticos, clínicos, toxicológicos, ambiental e biomédicos.

A extração em fase sólida (SPE) apresenta uma série de benefícios como:

- Melhora da seletividade e especificidade;
- Melhora na recuperação
- Melhora na remoção de interferentes e particulados
- Eliminação de emulsões
- Enorme diminuição no consumo de solventes evitando assim a produção de lixo tóxico e exposição do analista
- Melhora da sensibilidade analítica, otimizando a separação.
- Extratos mais limpos
- Melhores recuperações particularmente para analitos hidrofílicos, altamente polares e anfóteros.

Para um controle efetivo da extração é fundamental um controle das interações físico-químicas que podem ocorrer entre o adsorvente (sílica com fase ligada, polímeros ou adsorventes usados como uma fase estacionária sólida) e os componentes da amostra/matriz.

A questão fundamental para uma boa SPE é a escolha do adsorvente. As propriedades físico-químicas do adsorvente determina a eficiência da extração e toda a qualidade da separação.

Idealmente um adsorvente deve reter somente os analitos de interesse, devendo o eluato estar livre de contaminantes, porém na prática, pode-se observar que nem sempre isto acontece, e esta seletividade deve ser otimizada juntamente com a fase móvel (solvente de eluição) e outras condições de extração.

2.2.1- Adsorventes a base de sílica

Os adsorventes a base de sílica são muito utilizados devido ao custo, estabilidade e imune a contração ou expansão quando em contato com água e solventes orgânicos.

Os mais comuns são sílica quimicamente modificada com grupos funcionais covalentemente ligados à superfície.

Uma variedade de grupos funcionais tem sido ligados covalentemente à superfície da sílica, produzindo adsorventes com uma grande variedade de seletividade cromatográfica.

Estes adsorventes podem ainda conter uma pequena quantidade de silanóis livres, os quais são polares e deixam caminhos ácidos na superfície, permitindo a ligação de aminas via ligações de hidrogênio e mecanismos de troca de cátions.

A interação com grupos silanois residuais pode causar retenção indesejada ou baixas recuperações. Para minimizar essas interações secundárias, a fase ligada pode ser submetida a uma reação "endcapping", onde grupos silanóis reagem com organosilanos como por exemplo, a metilação com trimetilclorosilano (TMCS). Esta técnica é utilizada para reduzir interações iônicas secundárias e polares.

Grupos silanóis livres podem ser usados para facilitar a retenção de analitos polares na fase reversa de adsorventes como C18 e C8.

Fases "Non-endcapped" são muito úteis na separação devido a mistura de polaridade do adsorvente, melhorando a retenção e a seletividade.

2.2.2- Adsorventes Poliméricos

Os adsorventes poliméricos são polímeros ou resinas tipicamente compostos de poliestireno-divinilbenzeno(PSDVB ou SDB). Em contraste com a sílica, SDB é não-polar e capaz de fortes interações π - π e hidrofóbicas.

Neste trabalho foram utilizados os seguintes adsorventes:

ISOLUTE ENV+ Copolímero Poliestireno-Divinilbenzeno Hidroxilado

Estrutura do Isolete ENV+

Como a sílica, a polaridade da superfície do SDB pode ser modificada pela adição de vários grupos funcionais.

Com este adsorvente é possível extrair analitos com uma grande faixa de polaridade de compostos polares em amostras aquosas.

Devido sua estrutura hidroxilada, este adsorvente não necessita ser condicionado antes do uso, o que possibilita extrair grande volume de amostra, inclusive fora do laboratório.

ISOLUTE C18 - Octadecil

É um adsorvente não-polar, com partículas irregulares com tamanho médio de 50 μm e 60 Å de porosidade.

ISOLUTE C18 (EC) - Octadecil (endcapped)

É um adsorvente não-polar, manufacturado usando um silano trifuncional "endcapped" para reduzir as interações polares secundárias associadas com os grupos silanóis da superfície.

Procedimento para a extração em fase sólida.

Na figura 10 tem-se o Fluxograma para extração em fase sólida para amostras aquosas.

Figura 10 - Fluxograma de extração em fase sólida para amostras aquosas

2.3- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos(PAHs) em Água

2.3.1- Procedimento Analítico- Extração em Fase Sólida -

Preparo do disco

Foi utilizado disco de extração Bakerbond-C18 com as seguintes características: 60 Å, 10 µ irregular; dimensões do leito = 50 mm de diâmetro, 1 mm de camada; taxa de fluxo de amostras ≈ 200mL /min.

Foram colocados sobre o disco 15 gramas de *Filter Aid 400*, a fim de reter os sólidos em suspensão.

O disco foi lavado com 20 ml da solução de eluição - mistura de acetato de etila e diclorometano 1:1 em volume.

O tempo de contato foi de aproximadamente 2 minutos

A mistura foi retirada aplicando-se vácuo. O disco foi seco por 5 minutos.

Para condicionamento do disco foi adicionado 20 ml de metanol; retirou-se o solvente através de vácuo seguido de duas lavagens de 10 ml de água Milli -Q.

Aplicou-se vácuo novamente sem secar o disco.

2.3.2- Preparo da amostra

Em um litro de amostra foi adicionado 250µl de mistura de padrões aromáticos deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12), na concentração de 2ng/µl, como surrogates.

A amostra foi filtrada através do disco; o disco foi seco durante 5 minutos sob vácuo.

O disco foi eluído 4 vezes com 5 ml de solução de acetato de etila e diclorometano 1:1 em volume, com intervalo de contato entre 2 e 3 minutos.

O eluato foi filtrado em sulfato de sódio, recolhido em um frasco e concentrado a 1 ml sob corrente de nitrogênio.

Ao extrato concentrado foram adicionados 10 μ l de 9,10-dihidroantraceno na concentração de 10ng/ μ l, como padrão cromatográfico.

2.4- Pesticidas Organoclorados (OCs) e Bifenilas Policloradas (PCBs) em Água

Para análise dos pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas empregou-se procedimento analítico igual ao descrito para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Foram adicionados a um litro de amostra, 100 μ l de DBOFB (4,4'-dibromooctanofluorbifenil) e PCB-103, na concentração de 1ng/ μ l, como surrogate.

Ao extrato concentrado foram adicionados 100 μ l de TCMX (tetracloro-m-xileno) na concentração de 1ng/ μ l, como padrão cromatográfico.

2.5- Água Intersticial

2.5.1- Separação da água intersticial do sedimento

A água intersticial foi isolada do sedimento através de centrifugação em alta velocidade.

Foram pesados 60 gramas de sedimento, colocados nos tubos e centrifugados à 4000rpm e 4°C durante 40 minutos.

O volume de água recolhido variou com o tipo do sedimento e também com a fração do perfil, isto é, quanto maior a profundidade, menor o volume de água.

O volume recolhido do sobrenadante foi medido e a amostra foi acondicionada em frasco escuro e mantida em geladeira.

2.5.2- Extração da água intersticial

2.5.2.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 200mg de LICROLUT EN -Merck e o cartucho foi condicionado com 2,5 ml de acetato de etila, 1,5 ml de etanol e 8 ml de água Milli-Q pH 2.

2.5.2.2- Preparo da amostra

Foram medidos 100 ml de água e ajustado o pH para 2 com adição de ácido clorídrico.

Foram adicionados 100 μ l de PCB-66 na concentração de 1ng/ μ l como surrogate.

A amostra foi transferida para o cartucho e aplicado vácuo com corrente de nitrogênio durante 60 minutos em um dry-block aquecido a 60°C para garantir a secagem total da amostra.

O cartucho foi eluido três vezes com 1 ml de acetato de etila com um período de contato de 10 minutos.

O eluato foi concentrado sob corrente de nitrogênio no dry-block e resuspendido com 200 μ l de acetato de etila sob agitação magnética.

2.6- Material em Suspensão

2.6.1- Determinação do material em suspensão nas amostras de água

Para a determinação do material em suspensão nas amostras de água foi empregado o método EPA 160.2.

Este método determina o material associado a água que está em suspensão e pode ser removido da amostra por filtração.

As determinações foram feitas em triplicatas e o resultado é uma média das três determinações.

O método se baseia na diferença de duas pesagens e a sensibilidade depende da balança utilizada.

As amostras foram preservadas sob refrigeração para minimizar a decomposição microbológica.

Foi utilizado balança analítica com capacidade de 0,001 grama, aparato para filtração Millipore e filtros de fibra de vidro Millipore AP-40 Gelman type A/E.

2.6.1.1- Preparo do filtro

O filtro foi lavado no sistema de filtração com água Milli-Q e aplicado vácuo. Este procedimento foi repetido por três vezes. O filtro foi seco em estufa a 105°C por uma hora, esfriado no dessecador e pesado. Foi repetida a secagem até peso constante e mantido em dessecador.

2.6.1.2- Análise da amostra

O filtro foi umedecido com um pequeno volume de água Milli-Q.

A amostra foi agitada vigorosamente e tomado 100 ml, o qual foi filtrado com vácuo controlado até remoção de toda a água.

O filtro foi seco em estufa a 105°C por uma hora, esfriado no dessecador e pesado. Repetiu-se a secagem até peso constante.

Um branco foi realizado em conjunto com as amostras usando-se água Milli-Q. A mudança de peso no branco não poderá ser maior que $\pm 0,5\text{mg}$.

O resultado das pesagens individuais foi utilizado para calcular o total de sólidos em suspensão (TSS) em mg/L.

2.7- Análise de Fármacos em Amostras Aquosas

Para análise de fármacos foram empregadas as técnicas descritas no protocolo ***Nachweis ausgewählter Pharmaka in aquatischen Systemen mittels LC-Tandem-MS*** do ESWE -Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH (2001), Wiesbaden - Alemanha

Na figura 11- tem-se o Fluxograma de análise de fármacos em amostras aquosas.

Foram analisados vários grupos de fármacos, sendo que o procedimento analítico é o mesmo mostrado no fluxograma, variando-se apenas as fases e os padrões.

Figura 11 - Fluxograma para análise de fármacos em amostras aquosas

2.7.1 Betabloqueadores

2.7.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 500mg de ***Isolute C18 -EC*** e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.7.1.2- Extração da Amostra

Em 1 litro de amostra foram adicionados 10 μ l de 10,11 DCH (dihidrocarbamazepina) na concentração de 10 ng/ μ l, como surrogate.

A amostra foi extraída no cartucho, através de vácuo.

O cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de Nitrogênio.

O cartucho foi eluído quatro vezes com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20 μ l de MeOH sob agitação magnética e 500 μ l de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.7.2- Antibióticos

2.7.2.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 100mg de *LiChrolut®EN* e 250mg de *Isolute C18* e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.7.2.2- Extração da Amostra

Foi medido e ajustado o pH para 3 com H_2SO_4 3,5 M usando-se pHmêtro eletrônico. Foi adicionado 1g de Na_2EDTA 1g/l pois tetraciclinas são extraídas por fase sólida somente após a precipitação do cálcio.

Após prévio tratamento da amostra foram adicionados 40 μl de surrogate (Josamycin e Tylosin 10ng/ μl).

A amostra foi extraída no cartucho, através de vácuo.

O cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de Nitrogênio.

O cartucho foi eluido quatro vezes com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20 μl de MeOH sob agitação magnética e 500 μl de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.7.3- Fármacos Ácidos

2.7.3.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 100mg de *LiChrolut®EN* e 250mg de *Isolute C18* e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de Kreuzstollenwasser (água subterrânea) pH 2.

2.7.3.2- Extração da Amostra

Foi medido e ajustado o pH para 2 com H₂SO₄ 3,5M usando-se pHmêtro eletrônico.

Foram adicionados 200µl de surrogate (Meclofen 20ng/µl).

A amostra foi extraída no cartucho, através de vácuo.

O cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de Nitrogênio.

O cartucho foi eluído quatro vezes com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20µl de MeOH sob agitação magnética e 500µl de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.7.4- Fármacos Neutros

2.7.4.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 500mg de ***Isolute C18 -EC*** e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.7.4.2- Extração da Amostra

Em 1 litro de amostra foram adicionados 100 μ l de 10,11-DCH (dihidrocarbamazepina) na concentração de 2 ng/ μ l, como surrogate.

A amostra foi extraída no cartucho, através de vácuo.

O cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de Nitrogênio.

O cartucho foi eluído quatro vezes com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20 μ l de MeOH sob agitação magnética e 500 μ l de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.7.5- Contrastes Iodados para Raio-X

2.7.5.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 200mg de ***IsoluteENV+*** e 300mg de ***Isolute C18-EC*** e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.7.5.2- Extração da Amostra

Em 1 litro de amostra foram adicionados 10 μ l de DMI (desmethoxi-iopromid 40ng/ μ l), como surrogate. A amostra foi extraída no cartucho, através de vácuo.

O cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de Nitrogênio.

O cartucho foi eluido quatro vezes com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20 μ l de MeOH sob agitação magnética e 500 μ l de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.8- SEDIMENTOS

2.8.1 Pesticidas Organoclorados, Bifenilas Policloradas e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos

Para a determinação dos compostos organoclorados nas amostras de sedimentos foram utilizados os métodos descrito por DUINKER & HILLEBRAND, 1983 e UNEP,1986.

Na figura 12 é mostrado o Fluxograma do procedimento analítico para determinação de organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos.

Figura 12 - Fluxograma do procedimento analítico para compostos organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento.

2.8.1.1- Procedimento Analítico

As amostras de sedimento foram secas a 50°C;

Foram trituradas em almofariz, peneiradas e conservadas em vidros etiquetados.

Foram pesados 10 gramas de amostra, adicionados 100µl de padrões internos deuterados (naftaleno-d8; acenafteno-d10; fenantreno-d10; criseno-d12 e perileno-d12) na concentração de 4 ng/µl e também foram adicionados 100µl de DBOFB + PCB 103 na concentração de 1 ng/µl.

As amostras foram extraídas em Soxhlet com 80 ml de uma mistura de diclorometano e hexano 1:1 em volume, durante oito horas.

Foram colocados no balão de extração fios de cobre previamente tratados para a remoção do enxofre presente nas amostras.

Após a extração o extrato foi concentrado em evaporador rotativo a 40°C até 5 ml. Desse volume foi retirado 1 ml para a determinação da matéria orgânica presente no sedimento.

Novamente o extrato foi concentrado em evaporador rotativo a 40°C até 1 ml.

Esse extrato sofreu purificação em coluna com 3,2g de sílica e 1,8g de alumina desativadas a 5%.

Esta coluna foi eluída primeiramente com 10 ml de hexano constituindo a primeira fração. O eluato foi concentrado em evaporador rotativo a 40°C até 1 ml e foram adicionados 100µl de padrão interno cromatográfico (TCMX 1ng/µl).

Em seguida a coluna foi novamente eluída com 20 ml uma solução de diclorometano e hexano 3:7 em volume, obtendo-se assim uma segunda fração.

O eluato foi concentrado em evaporador rotativo a 40°C até 1 ml e foram adicionados 100µl de 9,10 - dihidroantraceno, na concentração de 4 ng/µl, como padrão interno cromatográfico.

Na primeira fração recolhida estão os compostos organoclorados e na segunda, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

As amostras foram posteriormente analisadas por GC/ECD e GC/MS.

Para se calcular as recuperações do método foram adicionados padrões que foram chamados de PICG (padrões internos cromatográficos).

O TCMX-(2,4,5,6-tetracloro-meta-xileno) foi utilizado na avaliação dos compostos organoclorados e o 9,10 - dihidroantraceno para os PAHs.

O termo surrogate refere-se a um composto adicionado à amostra antes da extração, através da qual é possível monitorar o procedimento analítico.

2.8.1.2 - Determinação do teor de matéria orgânica nos sedimentos

Após extração por Soxhlet, o extrato foi concentrado em rotavapor a 40°C até 5 ml. Desse volume foi retirado 1 ml e transferido para um frasco previamente limpo e pesado em balança analítica. O solvente contido no extrato foi evaporado naturalmente e foram feitas pesagens diárias do resíduo, até peso constante.

2.8.1.3- Preparo do cobre para remoção do enxofre

Os fios de cobre foram lavados com ácido clorídrico 2N, álcool, acetona.

Foram secos e lavados com mistura de diclorometano e n-hexano 1:1 em volume e finalmente com n-hexano puro.

2.8.1.4- Preparo dos Adsorventes - Sílica e Alumina

Os adsorventes foram ativados a 400°C durante 16 horas e depois parcialmente desativados com água a 10% em peso.

Essa ativação térmica e desativação parcial é fundamental para o controle da atividade no processo cromatográfico de adsorção.

2.9- Análise de Fármacos em Sedimentos

Para análise de fármacos foram empregadas as técnicas descritas no protocolo analítico ***Nachweis ausgewählter Pharmaka in aquatischen Systemen mittels LC-Tandem-MS*** do ESWE -Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH (2001)- Wiesbaden, Alemanha.

Na figura13 tem-se o Fluxograma para a análise de fármacos em sedimentos.

Foram analisados vários grupos de fármacos, sendo que o procedimento analítico é o mesmo mostrado no fluxograma, variando-se apenas as fases e os padrões.

Figura 13 - Fluxograma para a análise de fármacos em sedimentos

2.9.1- Betabloqueadores

2.9.1.1- Extração do sedimento

Foram pesados 5 gramas de amostra; adicionou-se 4 ml de metanol e sonificou-se por 10 minutos seguido de centrifugação por 5 minutos a 5000rpm.

Repetiu-se o procedimento duas vezes. A fase orgânica foi retirada e foi adicionado 4 ml de acetona e sonificou por 10 minutos seguido de centrifugação por 5 minutos a 5000rpm.

Repetiu-se o procedimento duas vezes.

2.9.1.2- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 500mg de *Isolute C18 -EC* e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.9.1.3- Extração em fase sólida

Ao extrato orgânico foram adicionados 100ml de água Milli-Q e 10 μ l de 10,11- DCH (dihidrocarbamazepin) na concentração de 10 ng/ μ l, como surrogate.

A amostra foi extraída no cartucho descrito anteriormente e após a extração o cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de nitrogênio.

O cartucho foi eluído com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

Este procedimento foi repetido quatro vezes.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20 μ l de metanol sob agitação magnética e 500 μ l de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.9.2- Antibióticos

2.9.2.1- Extração do sedimento

O procedimento de extração foi idêntico ao descrito anteriormente.

2.9.2.2- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 100mg de *LiChrolut®EN* e 250mg de *Isolute C18* e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.9.2.3- Extração da Amostra

Ao extrato orgânico foram adicionados 100ml de água Milli-Q e 40µl de surrogate (Josamycin e Tylosin 40ng/µl).

A amostra foi extraída no cartucho descrito anteriormente e após a extração o cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de nitrogênio.

O cartucho foi eluído com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

Este procedimento foi repetido quatro vezes.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20µl de MeOH sob agitação magnética e 500µl de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.9.3- Fármacos Ácidos

2.9.3.1- Extração do sedimento

O procedimento de extração foi idêntico ao descrito anteriormente.

2.9.3.2- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 100mg de *LiChrolut®EN* e 250mg de *Isolute C18* e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de "Kreuzstollenwasser" (água subterrânea) pH 2.

2.9.3.3- Extração da Amostra

Ao extrato orgânico foram adicionados 100ml de Kreuzstollenwasser (água subterrânea) pH 2 ajustado com H₂SO₄ 3,5M usando-se pHmêtro eletrônico. Foram adicionados 200µl de surrogate (Meclofen 2 ng/µl).

A amostra foi extraída no cartucho descrito anteriormente e após a extração o cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de nitrogênio.

O cartucho foi eluído com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

Este procedimento foi repetido quatro vezes.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20µl de MeOH sob agitação magnética e 500µl de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.9.4 -Fármacos Neutros

2.9.4.1- Extração do sedimento

O procedimento de extração foi idêntico ao descrito anteriormente.

2.9.4.2- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 500mg de ***Isolute C18 -EC*** e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.9.4.3- Extração da Amostra

Ao extrato orgânico foram adicionados 100ml de água Milli-Q e 100 μ l de 10,11 DCH (dihidrocarbamazepin) na concentração de 2 ng/ μ l, como surrogate.

A amostra foi extraída no cartucho descrito anteriormente e após a extração o cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de nitrogênio.

O cartucho foi eluido com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

Este procedimento foi repetido quatro vezes.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20 μ l de MeOH sob agitação magnética e 500 μ l de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.9.5- Contrastes Iodados para Raio-X

2.9.5.1- Preparo do cartucho para a extração em fase sólida

Foram pesados 200mg de *IsoluteENV+* e 300mg de *Isolute C18-EC* e condicionado três vezes com 2ml de n-hexano, uma vez com 2 ml de acetona, cinco vezes com 2 ml de metanol e cinco vezes com 2 ml de água Milli-Q.

2.9.5.2- Extração da Amostra

Ao extrato orgânico foram adicionados 100ml de água Milli-Q e 100µl de 10µl de DMI (desmethoxy-iopromid 40ng/µl), como surrogate. A amostra foi extraída no cartucho, através de vácuo.

A amostra foi extraída no cartucho descrito anteriormente e após a extração o cartucho foi seco durante 1 hora sob corrente de nitrogênio.

O cartucho foi eluído com 1 ml de MeOH com um tempo de contato de 10 minutos seguido de aplicação de vácuo.

Este procedimento foi repetido quatro vezes.

O eluato recolhido foi totalmente seco sob corrente de nitrogênio e resuspendido com 20µl de MeOH sob agitação magnética e 500µl de solução tampão fosfato ácido de sódio 20 mmol.

O concentrado foi analisado por LC-MS/MS.

2.10-VALIDAÇÃO

A validação é um processo experimental que corrobora a metodologia empregada.

O princípio da validação aqui apresentado foi organizado a fim de se seguir um modelo adequado de se conduzir medições analíticas para amostras ambientais,

pois os objetivos analíticos de amostras ambientais diferem de outros tipos de amostras, considerando-se que os níveis são muito baixos e as matrizes são complexas e heterogêneas.

Para tanto foi necessário um planejamento realista levando em consideração precisão, exatidão, interferências, efeito matriz, limitações, custo, tempo de análise, etc.

A definição do protocolo analítico é fundamental e deve incluir o objetivo, o planejamento da amostragem, os métodos analíticos e os controles de qualidade analítica, os quais envolvem validação intra e interlaboratoriais, através de programas de controle de qualidade, cujos resultados medem o estado do sistema operacional, possibilitando que os erros sejam reduzidos a níveis aceitáveis.

2.10.1-Amostragem

A qualidade dos dados analíticos dependem criticamente da representatividade da amostra e do programa de amostragem.

Devido a heterogeneidade das amostras, é recomendado que um grande número de amostras sejam analisadas, afim de se obter uma média de dados, devendo-se porém considerar as limitações.

A medida de uma única amostra não fornece informação sobre o local em investigação, mas somente sobre aquela amostra.

2.10.2- Brancos

Branco de campo - amostra de uma fonte similar que não contém os analitos de interesses.

Se branco de campo não é disponível deve-se obter amostra em branco que simule uma amostra que não contenha o analito. Em alguns casos um branco sintético é a única alternativa.

2.10.3- Recuperação - é utilizada para avaliar a metodologia analítica e é feita pela adição de padrões e são analisadas exatamente sob as mesmas condições das amostras.

Surrogates são utilizados para a quantificação dos analitos e na determinação da eficiência da recuperação.

A recuperação do analito pode ser influenciada por alguns fatores como concentração, matriz e tempo de armazenagem da amostra.

Amostras que não apresentam o analito de interesse, coletadas em um "local controle", são muito úteis para o estudo de recuperação, pois simulam os efeitos de matriz.

Em alguns casos o analito tem forte afinidade com algum outro componente da matriz, não sendo possível ser eficientemente recuperado.

Portanto o efeito de matriz pode causar grande variabilidade na recuperação.

2.10.4- Qualidade dos Dados- os dados ambientais tem sua qualidade assegurada quando o método empregado é verificado através da calibração dos padrões, dos brancos, da recuperação estabelecida.

2.10.5- Calibração e Padronização - a calibração é o processo para certificação das concentrações dos padrões ou a escala de medida do aparelho.

A padronização é um termo usado para descrever a determinação da função de resposta dos instrumentos analíticos.

Tanto a calibração como a padronização dependem da qualidade química dos padrões e dos cuidados na sua preparação.

Para a calibração deve-se utilizar no mínimo três concentrações diferentes e as medidas devem ser em triplicata, sob as mesmas condições instrumentais que serão empregadas para as amostras.

2.10.6- Limite de Detecção (LD) - é definido como o menor nível de concentração que pode ser determinado com confiança pelo instrumento. Este conceito pode também ser revisto quando se utiliza base estatística para sua avaliação.

Sinais abaixo do LD devem ser indicados por nd - não detectado.

2.10.7- Limite de Detecção do Método (LDM) - é a menor concentração do analito que o método pode detectar tanto na amostra como no branco.

2.10.8- Limite de Quantificação (LQ) - é definido como o nível acima no qual resultados quantitativos podem ser obtidos com um específico grau de confiança.

O limite de quantificação é muito útil para definir o menor limite da faixa de medida do método. Esta faixa se estende do menor ao maior valor, onde a resposta não é mais linear, sendo também referido como limite de linearidade.

Deve-se lembrar que LD e LQ não são constantes intrínsecas da metodologia, variando de acordo com a precisão de cada laboratório e também da complexidade da matriz analisada.

2.10.9- Validação dos Métodos Analíticos

Os procedimentos de validação do método analítico foram realizados segundo a norma alemã -DIN 32645.

A validação de todo o método foi feito através de estudo de recuperação. Todas as substâncias investigadas (aproximadamente 80) foram adicionadas e avaliou-se os limites de detecção, limite de detecção do método, limite de quantificação, determinação de linearidade, recuperação e efeito matriz.

A calibração foi realizada seguindo o mesmo procedimento, adicionando-se mistura de padrões em água subterrânea em dez concentrações diferentes, variando de 5 a 1000 ng/ μ l.

Construída a curva de calibração, foi calculado o coeficiente de regressão, caracterizando a linearidade da calibração.

Foram também realizados testes e validação intra e interlaboratoriais.

2.10.10- Determinação da Recuperação

Em 1 litro de água subterrânea da região de Taunus, Alemanha, a qual não contém influência de compostos orgânicos antropogênicos, foi enriquecida com 500ng dos analitos de interesse e o surrogate.

Também foram utilizadas água de rio, água tratada ,esgotos coletados em estações de tratamento e sedimentos. Para as amostras de efluentes utilizou-se 0,5 litro de amostra e 500mg para sedimentos.

O procedimento analítico foi idêntico ao descrito anteriormente para cada grupo de fármacos.

A recuperação foi calculada por comparação com as áreas dos padrões, sendo corrigida pelo surrogate.

A maioria da recuperação dos analitos na água subterrânea excedeu a 80%.

Comparando-se as outras matrizes com a água subterrânea, alguns compostos tiveram valores reduzidos ou aumentados devido a forte influência do efeito matriz.

As perdas são atribuídas ao efeito matriz, ou seja, as impurezas agregadas, as quais reduzem a eficiência de sorção do material empregado na extração, bem como o aumento da concentração, principalmente em amostras de esgotos e sedimentos muito contaminados, como os da represa Billings .

Adicionalmente, foram feitos brancos para verificar uma provável contaminação durante a análise.

2.11- Análise Instrumental

Neste trabalho foram empregadas as técnicas de cromatografia a gás (GC) e cromatografia a líquido (LC) em interface com detectores seletivos como detector de captura de elétrons (ECD) e espectrômetro de massas (MS).

Os compostos organoclorados e os PAHs foram analisados por cromatografia a gás e os fármacos por cromatografia a líquido.

2.11.1- Diferenças entre MS, LC/MS E LC/MS-MS

Combinando-se técnicas analíticas como cromatografia líquida e espectrometria de massas, é possível separar os componentes de uma mistura por LC e caracteriza-los através de seus pesos moleculares.

Cromatografia a líquido (LC) é um processo que separa os componentes de uma amostra usando uma coluna que os introduz em uma fonte de íons de espectrômetro de massas.

A espectrometria de massas (MS) é um método de análise que separa íons baseando-se na razão massa-carga (m/z). Esta técnica permite confirmar a presença de uma substância, quantificar um composto usando uma curva-padrão e determinar elementos desconhecidos contidos em uma amostra.

A ionização de pressão atmosférica (API) na espectrometria de massas apresenta duas configurações para o analisador de massas: o "single quad", o qual é um analisador de massa simples ou também designado como MS; uma outra configuração tem dois analisadores de massas, o "triple quad" ou MS/MS.

2.11.2- LC-MS/MS

Para análise de fármacos foi utilizada a técnica de LC-ES-MS/MS.

Os sistemas cromatográficos utilizados foram:

Perkin-Elmer L-6200 conectado a um injetor automático AS-2000 e interface D-6000 e um sistema PE SCIEX®API LC/MS (Atmospheric Pressure Ionization Liquid Chromatography/Mass Spectrometry).

Este sistema utiliza um analisador de massas para detecção, identificação e quantificação de espécies químicas presentes em uma determinada amostra líquida.

O sistema todo é composto por:

- Fontes de Amostra: Turboionspray
- HPLC com um sistema de bomba e injetor automático
- Um gerador de Nitrogênio
- Um computador para controle do instrumento e dados de análises
- Um software especializado

CALIBRAÇÃO DO MS

Para a calibração do MS foi injetado, por FIA (Análise por Injeção em Fluxo), uma solução de PPG (polipropilenoglicol).

Alguns parâmetros foram modificados para um melhor ajuste do sistema. E após a estabilização foi injetado uma mistura de padrões.

Na Tabela 2 tem-se os valores de massas e respectivas fragmentações de uma mistura padrões de betabloqueadores e β_2 -simpatomiméticos para a calibração do sistema.

Tabela 2 - Valores de massas e respectivas fragmentações de uma mistura padrões de betabloqueadores e β_2 -simpatomiméticos para a calibração do sistema.

Composto	Massa (amu)	Fragmentação
Atenolol	267,2	145.0
Terbutalin	226,1	152.1
Salbutamol	240,1	148.0
Sotalol	273,3	255.0
Nadolol	310,0	254.0
Timolol	317,1	261.1
Metoprolol	268,3	116.2
Clenbuterol	277,2	203.0
Celiprolol	380,2	251.0
Carazolol	299,2	116.2
Bisoprolol	326,3	116.2
Betaxolol	308,1	116,2
Ambroxol	379,2	264,0
Fenoterol	312,4	
10,11-DCH	239,1	194,2

Preparo do sistema cromatográfico

Após a calibração do MS, foram testadas as colunas cromatográficas: Hyperchrome-HPLC Prontosil 120-5-C18-ace-EPS 5.0 μ m; length x id = 125 x 3.0 mm.

As fases móveis foram desgaseificadas através de ultrasom.

A coluna foi condicionada com uma solução tampão*, com fluxo de 0,6 ml/min, durante 11 minutos.

Tampão -

Solução A: solução de água contendo 5mmol/l de Acetato de Amônio (pH 7.5) + 10% de Acetonitrila

Solução B: 40% da solução A + 60% de Acetonitrila

Após a estabilização do sistema cromatográfico foi injetado a mistura de padrões, para testar as condições ideais de separação dos compostos.

Foram realizados vários testes afim de se estabelecer as condições cromatográficas ideais e os gradientes e eluentes apropriados para cada grupo de analitos.

2.11.3- Condições Cromatográficas para Fármacos

2.11.4- Condições cromatográficas para betabloqueadores

Coluna de separação LiChrospher® 100RP-18 -Merck (125mmx3mm, 5µm)

Volume de injeção : 50µl

Fluxo 0.4 ml/min

Eluentes **A:** 20 mmol/l de acetato de amônio em água MilliQ + 10% de acetonitrila

B: 40 % do eluente A + 60% de acetonitrila

Gradiente:

Tempo (min)	Eluente A (%)	Eluente B (%)
0	100	0
1	100	0
17	10	90
18	0	100
22	0	100
24	100	0
34	100	0

Parâmetros MS-MS

O sistema utilizado foi um espectrômetro de massas Perkin Elmer API 365 triplo quadrupolo com turbo ionização eletronspray (ESI).

Nitrogênio foi usado como curtain gás e gás nebulizador a uma taxa de fluxo de 1l/min;o efluente do cromatógrafo líquido resultava em um fluxo de spray de aproximadamente 200 μ l/min.

Nitrogênio foi usado como turbo gás com uma taxa de fluxo de 6 l/min a 400°C. As voltagens do orifício variavam de 10 a 50 V, dependendo do melhor sinal para a ionização.

A detecção MS-MS foi MRM (monitoramento em múltiplas reações); Os parâmetros do MS-MS foram continuamente otimizados.

2.11.5- Condições cromatográficas para compostos neutros

Coluna de separação LiChrospher® 100RP-18 (ec)-Merck (125mmx3mm, 5 μ m)

Volume de injeção 50 μ l

Fluxo 0.4 ml/min

Eluentes **A:** 20 mmol/l de acetato de amônio em água MilliQ pH 5.7 + 10% de acetonitrila

B: 40 % do eluente A + 60% de acetonitrila

Gradiente:

Tempo (min)	Eluente A (%)	Eluente B (%)
0	100	0
1	100	0
3	88.8	11.2
17	10	90
18	0	100
22	100	0
30	100	0

2.11.6- Condições cromatográficas para antibióticos

Os antibióticos foram divididos de acordo com o grupo pertencente:
Sulfonamidas, Penicilinas e Macrolides

Antibióticos - Sulfonamidas

Coluna de separação	Hyperchrome -Prontosil 120-5-C18-ace-EPS Bischoff (125mm x 3mm, 5 μ m)
Volume de injeção	50 μ l
Fluxo	0.4 ml/min
Eluentes	A: 20 mmol/l de acetato de amônio em água MilliQ (pH 6.8) B: 20 mmol/l de acetato de amônio em acetonitrila-metanol(2:1,v/v)

Gradiente:

Tempo (min)	Eluente A (%)	Eluente B (%)
0	98	2
1	98	2
6	90	10
20	0	100
29	0	100
30	100	0

Parâmetros MS-MS

O sistema utilizado é o mesmo descrito anteriormente, porém os parâmetros do MS-MS foram continuamente otimizados para os compostos de interesse.

Penicilinas

Coluna de separação	Hyperchrome -Prontosil 120-5-C18-ace-EPS Bischoff (125mm x 3mm, 5 μ m)
Volume de injeção	50 μ l
Fluxo	0.4 ml/min
Eluentes	A: 20 mmol/l de formiato de amônio em água MilliQ (pH 7) B: 20 mmol/l de formiato de amônio em acetonitrila-metanol(2:1,v/v)

Gradiente:

Tempo (min)	Eluente A (%)	Eluente B (%)
0	95	5
1	95	5
22	50	50
23	0	100
29	0	100
30	100	0

Parâmetros MS-MS

O sistema utilizado é o mesmo descrito anteriormente, porém os parâmetros do MS-MS foram continuamente otimizados para os compostos de interesse.

Macrolides

Coluna de separação   Hyperchrome -Prontosil 120-5-C18-ace-EPS Bischoff
(125mm x 3mm, 5 μ m)

Volume de injeção   50 μ l

Fluxo   0.4 ml/min

Eluentes   **A:** 20 mmol/l de acetato de amônio em água MilliQ (pH 6.8)

B: 20 mmol/l de acetato de amônio em acetonitrila-
metanol(2:1,v/v)

Gradiente:

Tempo (min)	Eluente A (%)	Eluente B (%)
0	80	20
3	80	20
13	20	80
18	0	100
29	0	100
30	80	20

Parâmetros MS-MS

O sistema utilizado é o mesmo descrito anteriormente, porém os parâmetros do MS-MS foram continuamente otimizados para os compostos de interesse.

2.11.7- Condições cromatográficas para contrastes iodados para raio-X

Coluna de separação	Hyperchrome -Prontosil 120-5-C18-ace-EPS Bischoff (125mm x 3mm, 5 μ m)
Volume de injeção	50 μ l
Fluxo	0.4 ml/min
Eluentes	A: 20 mmol/l de formiato de amônio em água MilliQ (pH 7) B: 20 mmol/l de formiato de amônio em acetonitrila-metanol(2:1,v/v)

Gradiente:

Tempo (min)	Eluente A (%)	Eluente B (%)
0	95	5
1	95	5
22	50	50
23	0	100
29	0	100
30	100	0

Parâmetros MS-MS

O sistema utilizado é o mesmo descrito anteriormente, porém os parâmetros do MS-MS foram continuamente otimizados para os compostos de interesse.

2.11.8- Condições Cromatográficas para OCs, PCBs e PAHS

Para análise de compostos organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi utilizada a técnica de cromatografia a gás acoplada ao detector de captura de elétrons (ECD) e espectrômetro de massas (MS).

2.11.8.1- Análise Cromatográfica GC/ECD

Entre as técnicas instrumentais existentes, a cromatografia a gás com detector de capturas de elétrons (ECD) é a mais difundida e utilizada para análise de pesticidas organoclorados e PCBs.

Do concentrado final foi injetado 2 µL em cromatógrafo a gás Hewlett Packard – 5890 série II, equipado com detector de captura de elétrons e coluna capilar de sílica fundida de 25m por 0,25 mm de diâmetro interno, revestida de 5% de fenilmetilsilicone, sob as seguintes condições cromatográficas:

Gases: Nitrogênio e Hidrogênio

Temperatura do Injetor: 275°C

Temperatura do Detector: 325°C

Rampa de Temperatura: 100°C (1min), 5,0°C/min, 140°C (1 min), 250°C (1min), 10°C/min, 300°C (5min)

Modo de Injeção: Splitless

Para a análise qualitativa foram utilizados padrões de referência e a identificação dos compostos de interesse foi feita em relação aos tempos de retenção dos picos das amostras comparada com o tempo de retenção dos padrões.

Os dados gerados, foram tratados através de uma ChemStation - Hewlett Packard, acoplada aos cromatógrafos.

O Anexo 2 mostra o cromatograma do padrão de referência e lista o nome de cada uma dos compostos pesquisados, o tempo de retenção, a razão quantidade/área e a concentração.

2.11.8.2- Análise Cromatográfica -GC/MS

As amostras foram levadas para o ISAS (Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy), Dortmund - Alemanha, onde foram analisadas por cromatografia a gás acoplada ao detector seletivo de massas -(GC/MS - ion trap).

Espectrometria de Massa - ion trap

Para separar as substâncias é possível se ter a combinação de instrumentos acoplados como o cromatógrafo a gás (GC/MS), onde a separação de diferentes compostos é feita no cromatógrafo e o espectrômetro de massas analisa cada composto individualmente.

No "ion trap" (armadilha de íons) a ionização e análise da massa ocorrem no mesmo compartimento, sendo um analisador compacto.

A amostra entra na cavidade central do ion trap via uma linha de transferência aquecida (injetor) do cromatógrafo.

As moléculas da amostra são ionizadas.

O ion trap é então submetido a uma varredura desde da menor até a maior massa. Essa varredura lança íons da cavidade central para o multiplicador de elétrons, o qual detecta e amplifica a corrente de íons.

Portanto, o ion trap apresenta uma alta sensibilidade e produz um espectro de massas completo e sua alta sensibilidade é uma garantia na certeza da identificação em análises a nível de traços.

Condições da Análise Cromatográfica

Foi utilizado o seguinte sistema:

Varian 34000GC com interface a um Ultra Trace Ion Trap Mass Spectrometer
System ITS 40 Magnum CTC 200S Autosampler

Coluna: HP5-MS (30m x 0.25mm i.d, 0.25 μ m film thickness)

Programa de Temperatura: 100°C (0,2') / 2° Cmin⁻¹ / 250°C (0') -(5')-(25')-(75')

Injetor - PTV (Programmable Temperature Vaporizer): 70°(0,1') / 300°Cmin⁻¹ /
270°(50')

Split: 2 min closed

Injetor automático com velocidade de injeção selecionada.

Volume injetado: 2 μ l

Gás de arraste: Hélio com 99.9990% de pureza

Inicialmente os extratos foram analisados qualitativamente no modo FULL SCAN – entre m/z 50 a m/z 650, aquisição de 10 espectros por segundo, e posteriormente, para quantificação no modo SIM (Monitoramento de Íons Selecionados).

Na Tabela 3 tem-se alguns íons característicos em modo SIM, para compostos organoclorados (pesticidas e bifenilas) e também para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, usados para quantificação por GC/MS.

Substância	íon 1 (m/z)	íon 2 (m/z)
PCB 8	224	226
PCB 18	256	258
PCB 29	256	258
PCB 28	256	258
PCB 52	292	294
PCB 44	292	294
PCB 66	292	294
PCB 101	326	328
PCB 87	326	328
PCB 110	360	362
PCB 118	326	328
PCB 153	360	362
PCB 105	326	328
PCB 103	326	328
Naftaleno d8	136	134
Naftaleno	128	127
2-metilnaftaleno	142	141
1-metilnaftaleno	142	141
Bifenil	154	152
2,6-dimetilnaftaleno	156	141
Acenaftileno	152	151
Acenafteno d10	164	162
Acenafteno	162	153
2,3,5- trimetilnaftaleno	170	155
Fluoreno	166	165
9,10-dihidroantraceno	179	178
Fenantreno d10	188	187
Fenantreno	178	179
Antraceno	178	179
1- metilfenantreno	192	191
fluoranteno	202	200
pireno	202	200
Benzo(a)antraceno	228	226
Criseno d12	240	236
criseno	228	226
Benzo(b)fluoranteno	252	253
Benzo(K)fluoranteno	252	253
Benzo(e)pireno	252	253
Benzo(a)pireno	252	253
Perileno d12	264	260
perileno	252	253
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	276	138
Dibenzo(a,h)antraceno	278	279
Benzo(g,h,i)perileno	276	138

Tabela 3 - íons característicos em modo SIM, para compostos organoclorados (pesticidas e bifenilas) e hidrocarbonetos policíclicos.

2.12- Material de Referência Certificado - SRM

Para avaliar a precisão do método empregado na análise dos sedimentos foram analisados materiais de referência certificados, os quais tem os níveis de contaminantes conhecidos e são similares as amostras reais.

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados:

SRM 1939a e SRM 1944, que foram preparados pelo National Institute of Standards & Technology (NIST).

SRM 1939a é um sedimento coletado no Rio Hudson, no Estado de Nova York e contém bifenilas policloradas e pesticidas organoclorados.

SRM 1944 é um sedimento marinho coletado nas áreas urbanas em Nova York e New Jersey, contendo bifenilas policloradas, pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Estes sedimentos foram analisados em triplicata, obtendo-se uma média , a qual foi comparada ao valor certificado pelo NIST.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA

3.1.1- Água

3.1.1.1- Pesticidas Organoclorados (OCs) e Bifenilas Policloradas (PCBs)

No início deste trabalho foi realizado um "screening" com amostras de águas afim de se avaliar a metodologia empregada para pesticidas organoclorados e PCBs.

O procedimento analítico partiu da cromatografia a gás com detector de captura de elétrons para avaliação dos padrões.

No anexo 3 tem-se o cromatograma de uma mistura de padrões de pesticidas organoclorados e PCBs, além dos padrões internos e os padrões cromatográficos para a construção da curva de calibração.

Antes da injeção foi adicionado o padrão interno DBOFB e PCB 103 e padrão cromatográfico TCMX e PCB 209. Após a construção da curva, diariamente, foi injetado um padrão de calibração para checar a curva de calibração e o tempo de retenção de cada composto.

Anexo 4 – Juntamente com o desenvolvimento da metodologia empregada para amostras de água, foi extraído um branco para checar o método e possíveis contaminações. Este branco refere-se ao método para extração de organoclorados e PCBs. Os picos com boa resolução são dos padrões internos adicionados.

Para se ter um branco aceitável não pode haver mais do que três picos coincidentes com os compostos de interesse.

Portanto, observando-se o cromatograma, verifica-se um branco do método isento de interferentes.

Anexo 5- Branco Spike (Adicionado): Neste cromatograma tem-se o branco fortificado que consiste na adição dos padrões dos compostos de interesse. Através dele é possível verificar a exatidão do método e controlar a qualidade analítica.

Uma recuperação aceitável deve apresentar 80% dos analitos adicionados dentro de uma faixa de recuperação entre 50% a 120%.

Para os compostos organoclorados, a porcentagem de recuperação foi muito boa.

Na tabela 4 tem-se as porcentagens de recuperação e os limites de quantificação para pesticidas organoclorados e PCBs em amostras de água.

Tabela 4- Recuperação e LQ para OCs e PCBs em Água

Composto	Rec. n=5 (%)	LQ ($\mu\text{g/l}$)
α -HCH	105 $\pm$ 4.9	0.05
β -HCH	87 $\pm$ 3.0	0.05
δ -HCH	79 $\pm$ 1.0	0.03
γ -HCH	85 $\pm$ 1.9	0.06
HCB	83 $\pm$ 2.6	0.03
Heptacloro	96 $\pm$ 6.6	0.06
Heptacloro epóxido	78 $\pm$ 2.2	0.06
Aldrin	86 $\pm$ 3.0	0.03
δ -clordana	104 $\pm$ 4.4	0.24
α -clordana	106 $\pm$ 3.8	0.08
trans-nonaclo	105 $\pm$ 4.6	0.04
Dieldrin	81 $\pm$ 5.9	0.04
Endrin	91 $\pm$ 4.2	0.04
Mirex	106 $\pm$ 2.4	0.1
EndosulfanII	93 $\pm$ 4.4	0.1
cis-nonaclo	112 $\pm$ 7.0	0.05
op'-DDE	89 $\pm$ 5.6	0.02
pp'-DDE	88 $\pm$ 3.9	0.02
op'-DDD	71 $\pm$ 1.1	0.03
pp'-DDD	77 $\pm$ 1.8	0.02
op'-DDT	102 $\pm$ 3.5	0.03
pp'-DDT	109 $\pm$ 5.9	0.03
PCB 8	64 $\pm$ 3.5	0.06
PCB 18	86 $\pm$ 4.8	0.03
PCB 29	77 $\pm$ 5.7	0.08
PCB 52	103 $\pm$ 5.9	0.04
PCB 44	97 $\pm$ 5.6	0.03
PCB 66	86 $\pm$ 6.2	0.03
PCB 87	89 $\pm$ 5.5	0.03
PCB 101	90 $\pm$ 1.6	0.04
PCB 105	95 $\pm$ 2.4	0.06
PCB 110	92 $\pm$ 2.6	0.05

Cont. Tab. 4

PCB 118	105 ± 2.5	0.03
PCB 128	91 ± 6.9	0.03
PCB 153	93 ± 7.5	0.02
PCB 138	58 ± 3.4	0.03
PCB 180	99 ± 3.3	0.04
PCB 187	88 ± 2.5	0.03
PCB 157	78 ± 2.3	0.03
PCB 173	98 ± 4.9	0.03
PCB 201	78 ± 3.2	0.03
PCB 170	64 ± 5.9	0.05
PCB 195	101 ± 9.3	0.03
PCB 206	105 ± 5.7	0.02

Tabela 4- Recuperação e LQ para OCs e PCBs em Água

Anexo 6 – Neste cromatograma tem-se uma amostra de água coletada no ponto 2 em novembro de 1999.

Como pode ser visto nos cromatogramas, o método escolhido para extração de organoclorados e PCBs em amostras aquosas se mostrou muito eficiente com boa recuperação, mas foram observadas uma série de interferências devido a influência do efeito matriz.

No cromatograma (Anexo 6) observa-se uma série de picos interferentes, que podem ser compostos presentes na amostra e que foram co-extraídos, sugerindo a necessidade de investigar alguns outros grupos de compostos ou fazer alguma modificação no método de extração para "limpar" a amostra.

Anexo 7- Nestes cromatogramas tem-se um screening de algumas amostras de água, coletadas em pontos diferentes.

Estes cromatogramas foram levados para a Alemanha e discutido com especialistas no Laboratório de Análises Orgânicas - ISAS. Este cromatograma sugere a presença de diversos ftalatos em concentrações relativamente altas, que coeluem com os pesticidas organoclorados e PCBs e são facilmente detectados por GC-ECD, levando a interpretações incorretas.

3.1.1.2- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)

A Comissão da Comunidade Europeia propôs que a soma de PAHs em água para consumo humano não deve exceder 0,2 ($\mu\text{g.l}^{-1}$) e 0,01 ($\mu\text{g.l}^{-1}$) para o benzo[a]pireno.

O coeficiente de regressão (r) variou entre 0.998 a 1.000, indicando uma boa linearidade; a percentagem de recuperação variou entre 75% a 99%, o que significa que a extração em fase sólida se mostrou bastante apropriada para este grupo de compostos.

Na tabela 5- tem-se a percentagem de recuperação e o limite de quantificação para PAHs em água.

Tabela 5- Porcentagem de Recuperação e LQ para PAHs em Água

Substância	Rec. n=5 (%)	LQ ($\mu\text{g/l}$)
Naftaleno	89 $\pm$ 3.1	0.01
2 metil naftaleno	86 $\pm$ 4.6	0.01
1 metil naftaleno	87 $\pm$ 3.7	0.01
Bifenil	84 $\pm$ 4.0	0.02
2,6 dimetilnaftaleno	85 $\pm$ 5.1	0.01
Acenaftileno	87 $\pm$ 3.6	0.05
Acenafteno	92 $\pm$ 3.2	0.03
2,3,5 trimetilnaftaleno	81 $\pm$ 2.4	0.01
Fluoreno	95 $\pm$ 5.1	0.02
Fenantreno	91 $\pm$ 3.6	0.03
Antraceno	79 $\pm$ 2.2	0.01
1 metilfenantreno	88 $\pm$ 5.7	0.01
Flouranteno	75 $\pm$ 4.1	0.01
Pireno	92 $\pm$ 3.2	0.02
Benzo(a)antraceno	93 $\pm$ 4.5	0.03
Criseno	99 $\pm$ 6.8	0.03
Benzo(b)fluoranteno	77 $\pm$ 4.7	0.05
Benzo(k)fluoranteno	89 $\pm$ 4.8	0.05
Benzo(e)pireno	79 $\pm$ 5.1	0.03
Benzo(a)pireno	91 $\pm$ 4.6	0.01
Perileno	89 $\pm$ 6.1	0.02
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	95 $\pm$ 7.5	0.02
Dibenzo(a,h)antraceno	98 $\pm$ 4.0	0.02
Benzo(g,h,i)perileno	82 $\pm$ 5.1	0.03

Anexo 8 - Neste cromatograma tem-se uma amostra de água, coletada no ponto 4 com adição de padrões de PAHs. Esta amostra é uma matriz fortificada, extraída em duplicata e foi possível estimar o efeito matriz e melhorar a extração.

Observando o cromatograma é possível verificar a presença de interferentes e uma perda significativa. A princípio foi atribuído ao efeito matriz, mas após vários ajustes na extração, foi possível obter uma melhor recuperação.

3.1.2- Sedimentos

3.1.2.1- Pesticidas Organoclorados (OCs), Bifenilas Policloradas (PCBs) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)

Como foi descrito no item Material e Método, a avaliação do método para sedimento foi realizada através de material de referência certificado.

Juntamente com este material foram realizadas amostras em branco.

Anexo 9 - Neste cromatograma tem-se um branco spike com padrões para pesticidas organoclorados e PCBs para o teste do método de sedimentos.

Este método apresentou uma boa recuperação dentro da faixa admitida entre 50% e 120%. Este branco spike foi extraído em duplicata.

Anexo 10 - Juntamente com o branco do método e o branco spike em duplicata, também foram extraídas amostras dos sedimentos de referência (SRM) para verificação da qualidade analítica.

Nas tabelas 6,7, e 8 encontram-se alguns valores médios e valores certificados pelo NIST para os materiais de referência certificados.

Tabela 6- Média de concentrações (ng/g) analisadas no SRM 1939a e valor certificado pelo NIST

Composto	SRM 1939a	Valor Certificado (ng/g)
	Média n=4 (ng/g)	
PCB 44	987,21	1131 ± 74
PCB 49	3543,71	3740 ± 280
PCB 52	4089,65	4320 ± 130
PCB 66	794,03	840 ± 130
PCB 99	376,09	380 ± 96
PCB 105	200,90	201 ± 28
PCB 110	1058,24	1068 ± 70
PCB 118	399,87	423 ± 88
PCB 128	89,04	91,2 ± 74

Tabela 7- Média de concentrações (ng/g) analisadas no SRM 1944 e valor certificado pelo NIST

Composto	SRM 1944	Valor Certificado (ng/g)
	Média n=4 (ng/g)	
PCB 8	21,1	22,3 ± 2.3
PCB 18	49,7	51,0 ± 2.6
PCB 28	78,5	80,8 ± 2.3
PCB 44	57,2	60,2 ± 2.0
PCB 49	49,8	53,0 ± 1.7
PCB 52	76,7	79,4 ± 2.0
PCB 66	69,3	71,9 ± 4.3
PCB 99	35,1	37,5 ± 2.4
PCB 105	23,4	24,5 ± 1.1
PCB 110	61,9	3,5 ± 4.7
PCB 118	57,6	58,0 ± 4.3
PCB 128	7,29	8,47 ± 0.28

Tabela 8- Média de concentrações (ng/g) analisadas no SRM 1944 e valor certificado pelo NIST

Composto	SRM 1944	
	Média n=4 (ng/g)	Valor Certificado (ng/g)
1- metilnaftaleno	0,50	0,52 ± 0.03
2- metilnaftaleno	0,91	0,95 ± 0.05
bifenil	0,28	0,32 ± 0.07
acenafteno	0,49	0,57 ± 0.03
fluoreno	0,81	0,85 ± 0.03
1-metilfenantreno	1,5	1,7 ± 0.1
2-metilfenantreno	1,4	1,90 ± 0.06
antraceno	0,7	0,9 ± 0.1

3.1.3- Validação da Metodologia Analítica

A validação da metodologia foi realizada de acordo com as normas alemãs - DIN 32645.

Foram calculados limites de detecção e quantificação, determinação da linearidade, e estudo de recuperação.

3.1.3.1-Avaliação da metodologia LC/MS

Atualmente um dos principais assuntos na química ambiental são os fármacos, devido a presença nos sistemas aquáticos, sendo incompleta sua remoção nas estações de tratamento de esgotos.

Pesquisas recentes apontam para possíveis efeitos estrogênicos, tanto para o homem como para a vida aquática.

Embora as concentrações encontradas no ambiente sejam baixas (ng/l a $\mu\text{g.l}^{-1}$), esses níveis podem ser suficientes para induzir efeitos que afetem a reprodução e o desenvolvimento das espécies.

Os métodos analíticos para análise de amostras ambientais incluem um grande uso de extração e separação por extração em fase sólida (SPE) acoplados à

cromatografia a líquido e espectrometria de massa (LC/MS) ou cromatografia a gás e espectrometria de massa (GC/MS).

A detecção por Ionização eletronspray-MS (ESI-MS) de contaminantes é uma técnica nova. Muitos compostos e seus produtos de degradação tem sido objeto de pesquisa antes de integrarem a lista dos CCL - Lista de Candidato a Contaminante, isto é, compostos que ainda não tem regulamentação e que estão sendo avaliados em sistemas para produção de água potável e considerados para futura regulamentação, baseado na sua ocorrência e efeitos na saúde humana.

Nos últimos cinco anos, o estudo de compostos considerados EDCs - Compostos Disruptores Endócrinos, tem sido considerado um assunto emergente devido ao potencial efeito estrogênico tanto para os seres humanos como para a vida aquática.

Uma área muito recente é o estudo de fármacos nos sistemas aquáticos, os quais também estão sendo vistos como EDCs.

Devido a métodos analíticos mais sensíveis, tem sido possível detectar estes compostos que são altamente polares e encontrados em concentrações muito baixas que variam de ng/l a µg/l.

A LC/MS tem sido a técnica mais empregada para este fim, pois é possível quantificar os analitos de interesse e também ter uma melhora na seletividade do analito em baixos limites de detecção, além de identificar compostos desconhecidos, através das medidas exatas das massas com auxílio da espectrometria (RICHARDSON, 2002).

Para amostras complexas, o uso da espectrometria de massa em tandem (LC-MS/MS) associado ao procedimentos de "limpeza" da amostra através da SPE, tem sido uma das melhores opções.

Uma das vantagens da LC/MS em relação ao GC/MS, é que não há necessidade de derivatização.

Os fármacos são compostos extremamente polares, e em alguns casos, como por exemplo os betabloqueadores, a derivatização é incompleta (TERNES, 2000).

A técnica de LC/ESI-MS tem sido aplicada para análise de compostos polares, embora a supressão de íons é um dos problemas quando se trabalha com amostras muito contaminadas.

Em amostras muito contaminadas, como esgotos, deve-se utilizar uma técnica bastante eficaz para a remoção de interferentes.

Portanto a extração e a purificação da amostra é a principal etapa antes de se optar pela técnica cromatográfica.

Na revisão bibliográfica sobre este tema, é possível encontrar a predominância da SPE associada a LC/ESI-MS-MS.

Estudos destes compostos baseiam-se não somente na ocorrência na água, mas também nos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETEs).

Alguns estudos mostraram que estes compostos não são totalmente removidos durante o tratamento dos esgotos, e por isso há a possibilidade de alcançarem os sistemas aquáticos (GEZONDHEIDSRAAD apud CSTEE).

Como resultado, vários fármacos estão sendo considerados como futuros CCLs, principalmente na água potável, onde deverão ser permanentemente monitorados (RICHARDSON op. cit.).

3.1.3.1.1 - Fármacos em Água

Esta metodologia é bastante recente mesmo na Europa e Estados Unidos e está sendo desenvolvida para ser aplicada a vários tipos de matrizes, como água subterrânea, água de rio, efluentes das estações de tratamento municipais, material em suspensão, sedimentos, água potável, entre outras.

A seguir são apresentados as recuperações para água subterrânea, efluentes e água da Billings.

Na tabela 9 tem-se as porcentagens de recuperação para alguns fármacos em amostras de água e efluentes.

Tabela 9 - Porcentagens de recuperação para fármacos em água

Composto	Água Subterrânea Rec.(n=7) %	Efluentes Rec.(n=14) %	Água Billing Rec.(n=4) %
Acetaminofen	78 ± 6	46 ± 2	81 ± 3
Atenolol	97 ± 4	56 ± 7	85 ± 8
Bezafibrate	93 ± 6	51 ± 2	70 ± 3
Buformin	86 ± 3	49 ± 3	89 ± 3
Cafeína	77 ± 4	41 ± 2	67 ± 2
Diazepam	99 ± 5	76 ± 1	88 ± 4
Diclofenac	112 ± 2	87 ± 2	91 ± 5

A maioria dos compostos adicionados à água subterrânea apresentaram uma recuperação acima de 80%, o que demonstra a eficiência do método.

As baixas recuperações para os efluentes e água estão associadas ao efeito matriz, ou seja, as impurezas presentes nas amostras que reduzem a eficiência de sorção do adsorvente usado na extração em fase sólida.

Embora a cromatografia a líquido em interface com o espectrômetro de massas seja uma técnica nova e necessite ainda de ajustes para um melhor desempenho é uma ótima opção para a pesquisa de compostos instáveis, polares relativamente desconhecidos do ponto de vista ambiental.

Na tabela 10 - tem-se a porcentagem de recuperação e o limite de quantificação para alguns fármacos em amostras de água da represa Billings

Tabela 10 - Recuperação e LQ($\mu\text{g/l}$) para fármacos em água da Billings

Composto	Rec.(n=4) %	LQ ($\mu\text{g/l}$)
Acetaminofen	81 ± 3	0.010
Atenolol	85 ± 8	0.030
Bezafibrate	70 ± 3	0.025
Buformin	89 ± 3	0.05
Cafeína	67 ± 2	0.025
Diazepam	88 ± 4	0.05
Diclofenac	91 ± 5	0.025
Ibuprofen	110 ± 3	0.025

3.2 - Reservatório Billings - Concentrações

A saúde ambiental de um reservatório é afetada pelas atividades humanas exercidas em sua bacia hidrográfica, como lançamento de esgotos domésticos, recepção de águas de chuva de áreas agrícolas e provenientes de regiões com poluição atmosférica, percolação de lixões, águas de chuva contaminadas por xenobióticos, como compostos orgânicos utilizados nas indústrias, traços de produtos farmacêuticos e dejetos hospitalares.

Todos estes tipos de aporte ocorrem no Complexo Billings.

3.2.1 - Sedimentos

3.2.1.1- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - PAHs

Na figura 14 tem-se a distribuição de PAHs totais no sedimento do Reservatório Billings

Figura 14 - Distribuição de PAHs totais ($\mu\text{g/g}$) em sedimentos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são adsorvidos às partículas do material em suspensão e são depositados nos sedimentos (LAW & BISCAYA, 1994).

A degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos é geralmente lenta, particularmente para aqueles de alto peso molecular e em sedimentos anaeróbios (READMAN et al. 1987).

Os sedimentos do reservatório Billings apresentaram altas concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Os sedimentos foram coletados em seções verticais e foram analisadas 11 frações para cada local de coleta. As frações são seções verticais de aproximadamente 6 cm de sedimento.

Quando se analisa as concentrações em frações de sedimento e quando se combina esta informação com a "idade" do sedimento, é possível ter um histórico completo de taxas de acumulação e concentração com relação ao tempo. Através deste método é possível estimar recentes acumulações.

As figuras 15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21 exemplificam as concentrações de alguns compostos nas diferentes frações referentes a amostra do Bororé.

Figura 15 - Concentração de Naftaleno em onze frações de sedimento do Bororé

Os resultados indicam uma variação nas concentrações entre as diferentes frações.

Muitos fatores podem ser atribuídos, como biodegradação, diminuição das emissões, resuspensão, difusão entre outros processos.

As primeiras frações (1,2,3 e 4) correspondem a sedimentação mais antiga e as demais referem-se as mais recentes, embora não tenham sido encontrado dados de datação para estes sedimentos.

De modo geral, as maiores concentrações puderam ser encontradas a partir da quinta fração, que corresponde aproximadamente 30 a 35 cm de camada de sedimento.

Figura 16 - Concentração de 2,6-dimetilnaftaleno em onze frações de sedimento

Figura 17- Concentração de Fluoranteno em onze frações de sedimento

Figura 18 - Concentração de Pireno em onze frações de sedimento

Figura 19 - Concentração de Fenantreno em onze frações de sedimento

Figura 20 - Concentração de Dibenzo[a, h]antraceno em onze frações de sedimento

Figura 21- Perfil de sedimento com PAHs totais - Bororé

Nas figuras seguintes são apresentadas as somas das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos perfis (seções verticais) de sedimentos coletados no Reservatório Billings.

As figuras ilustram as concentrações de PAHs para cada local amostrado

Figura 22 - PAHs - Sedimento - Pedreira

As figuras seguintes correspondem ao ponto Taquacetuba

Figura 23 - PAHs - Sedimento - Taquacetuba

As figuras seguintes referem-se ao ponto Pedra Branca

Figura 24 - PAHs - Sedimento - Pedra Branca

As figuras seguintes referem-se ao ponto Rio Grande

Figura 25 - PAHs - Sedimento - Rio Grande

A Tabela 11- apresenta concentração de PAHs totais em ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nos pontos de amostragem no Reservatório Billings

Tabela11- Concentração de PAHs totais nos pontos de amostragem no Reservatório Billings

Local de Amostragem	Concentração Total ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Pedreira	124,8
Bororé	81,8
Taquacetuba	108,9
Pedra Branca	68,5
Rio Grande.	49,3

Considerando-se que a legislação brasileira ainda não adotou critérios de qualidade para sedimentos e a presença indiscutível da contaminação dos mesmos, sendo que sua ação tóxica certamente tem efeito adverso à biota associada aos sedimentos, utilizou-se os critérios estabelecidos pela agência ambiental canadense - Environment Canada, 1999, que utiliza dois níveis de classificação:

TEL (Threshold Effect Level), que se define como a concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos, e PEL (Probable Effect Level) , sendo a concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos. Estes dados são mostrados na tabela 12

Tabela 12- Threshold Effect Level (TEL) e Probable Effect Level (PEL) para avaliação da qualidade de sedimentos (Environment Canada, 1999).

Composto ($\mu\text{g/kg}$)	Água Doce		Água Salobra/Salina	
	TEL	PEL	TEL	PEL
Acenafteno	6,71	88,9	6,71	88,9
Acenaftileno	5,87	128	5,87	128
Antraceno	46,9	245	46,9	245
Benzo-a-antraceno	31,7	385	74,8	693
Benzo-a-pireno	31,9	782	88,8	763
Criseno	57,1	862	108	846
Fenantreno	41,9	515	86,7	544
Fluoranteno	111	2355	113	1494
Fluoreno	21,2	144	21,2	144
Naftaleno	34,6	391	34,6	391
Pireno	53	875	153	1398

Porém, esta avaliação é feita para o composto individualmente.

INGERSOLL et. al.(2001) propuseram valores mínimos ($\text{TEC} = 1610 \text{ ng.g}^{-1}$) e máximos ($\text{PEC} = 22800 \text{ ng.g}^{-1}$) para PAH total.

Tomando-se os dados obtidos, tanto individualmente, como os valores totais e comparando-os com os critérios acima, verifica-se que todas as concentrações excedem os limites propostos e pode-se concluir que o sedimento do reservatório Billings está seriamente comprometido.

Sabe-se que a introdução de efluentes municipais e industriais no reservatório se dá de maneira indiscriminada. Quando se analisam os dados obtidos é possível verificar uma forte contaminação dos sedimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, quase que uniformemente, embora, no ponto 5 (braço do Rio Grande), as concentrações sejam menores, talvez devido ao isolamento daquele ponto do corpo central através da Barragem Anchieta, mas ainda apresenta um valor alto.

Os valores evidenciam que o forte impacto da carga recebida é no corpo central do reservatório onde as cargas poluidoras se acumulam, resultantes das descargas nos braços dos tributários do sistema.

A maior contribuição de carga poluidora do sistema ocorre através da usina elevatória de Pedreira, a qual despeja as águas poluídas da bacia do rio Tietê.

Por essa via se dá o principal aporte de material fino, que compõe os sedimentos da represa.

O volume de material fino acumulado foi estimado, em média de $52 \times 10^6 \text{ m}^3$ sendo que 90% deste material se acumula entre a Usina de Pedreira e a rodovia dos Imigrantes (CETESB, 1994).

O bombeamento das águas provenientes da bacia do rio Tietê, na Usina de Pedreira está suspenso, entretanto o mesmo é retomado principalmente para regular as vazões e conter as inundações com o aumento do rio Tietê em épocas de chuvas, ou quando se necessita elevar o nível do reservatório, em períodos de estiagem para garantir a produção de energia na Usina Henry Borden, na cidade de Cubatão. Essas medidas, mesmo que esporádicas, contribuem para a introdução e acúmulo de contaminantes no sistema.

Além da carga de poluentes orgânicos, os sedimentos tem características de ambiente eutrofizado.

A análise granulométrica classificou-os como argila siltica, ou seja, sedimentos muito finos.

A carga orgânica praticamente se difunde por toda a represa, apresentando condições redutoras em todos os pontos.

A maioria do aporte dos contaminantes no sistema está associada às partículas em suspensão que tendem a se acumular no sedimento.

Na década de 80 foi estimado que um volume total de $5,79 \times 10^7 \text{ m}^3$ de sedimento havia se acumulado no Complexo Billings e a taxa de sedimentação estimada é aproximadamente 35 cm.ano^{-1} (CETESB, 1984).

Os sedimentos do reservatório Billings apresentaram concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que podem ser consideradas preocupantes, tanto do ponto de vista ecológico como de saúde pública.

Estudos sobre a avaliação dos efeitos de contaminantes sobre as comunidades aquáticas do reservatório mostraram o desequilíbrio das mesmas, tendendo a um sério comprometimento quanto ao estabelecimento de populações naturais (CETESB, 1996).

Quando se analisa a ocorrência dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sistema Billings, verifica-se que a presença dos principais PAHs, são de origem antrópica, principalmente aqueles derivados de combustão.

Na combustão, os PAHs mais abundantes são o fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno (SALIOT, 1993).

Nas emissões dos veículos, predominam os voláteis como naftaleno, seguido de fenantreno, fluoranteno e pireno (MEDEIROS, 2000).

A presença do benzo[e]pireno indica contaminação por óleos lubrificantes, já a presença do perileno pode indicar a contribuição de efluentes de refinarias, de incineração de resíduos e também a emissão por veículos, sendo que estas três fontes estão bem caracterizadas em torno do reservatório Billings.

Portanto, é possível verificar uma nítida influência das descargas dos efluentes industriais e municipais, além do aporte fluvial e atmosférico das áreas que circundam o sistema.

Este grupo de compostos tem sido amplamente estudado em diversas regiões e na Tabela 13 tem-se alguns dados referentes as concentrações de PAHs totais em sedimentos, em diferentes regiões.

Tabela 13 - Concentrações de PAHs totais (ng.g⁻¹) em sedimentos de diferentes regiões.

Local	Concentração (ng.g ⁻¹)	Autores
Hamilton Harbour Grandes Lagos	1780 a 70000	MURPHY et al., 1999
San Francisco Bay Califórnia	2944 a 29590	PEREIRA et al., 1996
Xiamen Western Bay China	247 a 480	MASKAOUI et al., 2001
Kitimat Harbour Canadá	310 a 100000	SIMPSON et al., 1996
Mississippi River Delta	> 900	SANTSCHI et al., 2001
Galveston Bay Texas	> 500	SANTSCHI et al., 2001
Tampa Bay Flórida	25000	SANTSCHI et al., 2001
Delta Rio Paraná Argentina	244.40 a 511.85	CATALDO et al., 2001
Detroit River Grandes Lagos	3360 a 25480	METCALFE et al., 2000
Teufelsweiher Bavaria -Alemanha	9760 a 16000	GAO et al., 1998
Western Irish Sea Irlanda	100 a 1422	CHARLESWORTH et al., 2002

No Brasil vários trabalhos tem sido realizados na identificação de PAHs, porém a maioria dos dados se referem a sedimentos estuarinos e marinhos.

Não existem dados históricos de contaminação por PAHs em sedimentos lacustres no Brasil, o que impede uma análise em escala temporal, e os dados referentes ao reservatório Billings são recentes. Alguns dados de concentrações em sedimentos de diferentes regiões do Brasil são mostrados na tabela 14.

Tabela 14- Concentrações de PAHs totais (ng.g^{-1}) em sedimentos de diferentes regiões do Brasil.

Local	Concentração (ng.g^{-1})	Autores
São Sebastião São Paulo	1,44 a 861,12	BÍCEGO, 1996
São Sebastião São Paulo	21,3 a 1305,0	ZANARDI, 1996
Baia da Guanabara Rio de Janeiro	159,00 a 19076,72	LIMA, 1996
Santos São Paulo	84,11 a 15389,23	MEDEIROS, 2000
Santos São Paulo	0,08 a 39,82	NISHIGIMA et al., 2001
Cananéia São Paulo	<LD	NISHIGIMA et al., 2001
Baia de Todos os Santos Bahia	<40 a 815900	MACHADO, 1996
Salvador ao Cabo de São Tomé	nd a 323,9	PESSÔA NETO, 2000
Arraial do Cabo Rio de Janeiro	14,40 a 98,64	TANIGUCHI, 2001
Sepitiba a Paraty Rio de Janeiro	0,05 a 17,72	TANIGUCHI, 2001
Represa Billings São Paulo	1704 a 21843	ALMEIDA, 2003

Portanto, quando se analisa em escala global, os níveis de PAHs nos sedimentos do Reservatório Billings, estes podem ser classificados entre os maiores índices de

contaminação, o que é totalmente previsível, devido ao histórico e a localização do mesmo, recebendo a carga poluidora de um dos maiores aglomerados urbanos do hemisfério sul.

3.2.1.2 - Bifenilas Policloradas (PCBs) em sedimento

Foram analisados os seguintes congêneres:

Congêneres	Número IUPAC
2,4'-diclorobifenil	8
2,2',5-triclorobifenil	18
2,4,4'-triclorobifenil	28
2,2',3,5'-tetraclorobifenil	44
2,2',5,5'-tetraclorobifenil	52
2,3',4,4'-tetraclorobifenil	66
2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil	101
2,3,3',4,4'-pentaclorobifenil	105
2,2',3,4,5'-pentaclorobifenil	87
3,3',4,4'-tetraclorobifenil	110
2,3',4,4',5-pentaclorobifenil	118
2,2',3,3',4,4'-hexaclorobifenil	128
2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenil	138
2,2',4,4',5'-hexaclorobifenil	153
2,3,3',4,5,6-hexaclorobifenil	160
2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenil	180
2,2',3,4',5,5',6-heptaclorobifenil	187
2,2,3,3',4,4',5,6-octaclorobifenil	195
2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaclorobifenil	206

Os PCBs 101, 87,118,153,105,138,128,180 tem sido considerados prioritários devido ao potencial tóxico e também pela ocorrência em amostras ambientais (EPA,1999).

Nos sedimentos do reservatório Billings, todos esses compostos foram identificados.

Os resultados foram calculados como a soma de todos os congêneres e são expressos em PCBs totais.

A figura 26 mostra a distribuição de PCBs totais no sedimento do Reservatório Billings

Figura 26 - Distribuição de PCBs totais (ng/g) em sedimentos

Quando comparado aos pesticidas organoclorados, os PCBs foram os compostos detectados em maiores concentrações em todas as amostras analisadas no reservatório Billings.

As maiores concentrações foram apresentadas pelos congêneres 153,28,101,138, e em geral, foram identificadas as bifenilas de maior peso molecular, como as tetra, penta, hexa e heptaclorobifenilas. Estes congêneres são mais lipofílicos, apresentam maior persistência e são absorvidos pela fauna bentônica, associada ao sedimento.

As fontes destes compostos são os efluentes industriais e fumaças decorrentes da incineração de resíduos sólidos.

A presença de bifenilas policloradas em sedimentos do reservatório Billings tem sido identificada em concentrações significativas por Almeida, 2003 e CETESB, 1996.

3.2.1.3- Pesticidas Organoclorados (OCs) em sedimento

Dentre os pesticidas, os compostos organoclorados destacam-se por sua toxicidade aos insetos e, sobretudo, por sua persistência no ambiente.

Devido aos impactos provocados à biota e à saúde pública, o uso de pesticidas organoclorados, foi proibido no Brasil, para fins agrícolas. No entanto, devido à sua alta resistência à degradação química e biológica, estes compostos ainda são encontrados em diversos compartimentos ambientais, principalmente em sedimentos e organismos aquáticos.

Os pesticidas organoclorados analisados foram:

Grupo dos Hexaclorociclohexano

Pertencem ao grupo o α -HCH, β -HCH, δ -HCH e γ -HCH e os resultados estão expressos em HCHs totais, que corresponde a soma dos isômeros, embora o γ -HCH (lindane) tenha apresentado concentrações muito maiores que os demais.

Grupo dos Ciclodienos

Neste grupo foram agrupados o heptacloro, o heptacloro epóxido, α -clordana e γ -clordana. Os resultados estão expressos em clordanas totais.

Grupo do Dicloro-difenil-tricloroetano

Este grupo é composto pelos isômeros *op'*-DDT, *pp'*-DDT e dos respectivos metabólitos - DDE e DDT.

Os resultados estão expressos em DDTs totais.

O hexaclorobenzeno e o aldrin também foram identificados.

A figura 27 mostra a distribuição de pesticidas organoclorados no sedimento do Reservatório Billings

Figura 27- Distribuição de Pesticidas Organoclorados(ng /g) em sedimentos

A Tabela 15 apresenta as concentrações médias para os pesticidas organoclorados (Ocs) e bifenilas policloradas (PCBs) no Reservatório Billings

Local de Amostragem	Compostos					
	HCB	HCHs	Aldrin	Clordanas	DDTs	PCBs
Pedreira	19,3	12,4	11,8	24,6	220,4	2648,6
Bororé	8,2	6,5	7,3	12,5	70,7	1289,5
Taquacetuba	7,9	10,1	9,4	17,5	154,1	1344,2
Pedra Branca	3,4	4,6	5,3	6,2	48,8	627,8

Tabela 15 - Concentrações médias para os pesticidas organoclorados (OCs) e bifenilas policloradas (PCBs) em sedimentos.

Comparando-se os dados obtidos para os pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas (PCBs) com os dados de TEL e PEL (Tabela 16) é possível confirmar a toxicidade dos sedimentos para os organismos a ele associado.

Tabela 16 - Threshold Effect Level (TEL) e Probable Effect Level (PEL) para avaliação da qualidade de sedimentos (Environment Canada, 1999).

Composto ($\mu\text{g/kg}$)	Água Doce		Água Salobra/Salina	
	TEL	PEL	TEL	PEL
α -HCH	-	-	0,32	0,99
β -HCH	-	-	0,32	0,99
δ -HCH	-	-	0,32	0,99
γ -HCH	0,94	1,38	0,32	0,99
α -clordana	-	-	2,26	4,79
γ -clordana	-	-	2,26	4,79
heptacloro epóxido	0,6	2,74	0,6	2,74
DDD	3,54	8,51	1,22	7,81
DDE	1,42	6,75	2,07	374
DDT	1,19	4,77	1,19	4,77
PCBs	34,1	277	21,5	2,74

Os compostos organoclorados tem grande importância em estudos ambientais, e diversos autores tem se dedicado a este grupo de contaminantes em diversas regiões.

Na tabela 17- tem-se as concentrações de pesticidas organoclorados (OCs) e bifenilas policloradas (PCBs), em amostras de sedimentos encontrados em diferentes regiões.

Tabela 17 - pesticidas organoclorados (OCs) e bifenilas policloradas (PCBs) em sedimentos de diferentes regiões.

Local	Compostos (ng.g^{-1})	Autores
Detroit River	HCH _{tot.} 7 a 9 DDT _{tot.} 8 a 113 Clord _{tot.} nd a 10 PCB _{tot.} 28 a 450	METCALFE et al.2000
Mississippi River Delta	DDT 0,1 a 1,7 PCB _{tot.} > 20	SANTSCHI et al., 2001

Cont. Tab.17 -

Rio Ebro Espanha	PCB _{tot.} 5,3 a 1772 DDT _{tot.} 0,4 a 52 HCH _{tot.} 0,001 a 0,038	FERNANDES et al., 1999
Reservatório Rock Iowa -EUA	Dieldrin 29 DDE e DDD 2,4 PCBs 16	RICCI et al., 1993
Pearl River Estuary China	HCHs 0,28 a 1,23 DDTs 1,38 a 8,99 PCBs 0,18 a 1,82	HONG et al., 1999
Reservatório Simbirizzi Itália	pp'-DDE 0,84	KALAJZIC et al., 1998

Tab.17- Pesticidas organoclorados (OCs) e bifenilas policloradas (PCBs) em sedimentos de diferentes regiões.

No Brasil vários trabalhos sobre contaminantes em sedimentos tem sido realizados, principalmente em sedimentos estuarinos e marinhos. Na tabela 18 tem-se as concentrações de pesticidas organoclorados (OCs) e bifenilas policloradas (PCBs), em amostras de sedimentos encontrados em diferentes regiões, inclusive no Reservatório Billings, em São Paulo.

Tabela 18- Pesticidas organoclorados (OCs) e bifenilas policloradas (PCBs) de sedimentos em diferentes regiões do Brasil.

Local	Compostos (ng.g ⁻¹)	Autores
Reservatório Billings	Aldrin 0,2 a 2,5 DDT _{tot.} 1,6 a 24,2 Lindane 0,03 a 2,0 HCB 0,05 a 4,8 PCB _{tot.} 12 a 2032	CETESB, 1996
Reservatório Billings	Aldrin 2,60 a 4,44 DDE 10,3 a 14,2 Lindane 1,34 a 1,92 PCB _{tot.} < 500 a 3700	ALMEIDA, 2003
Rio de Janeiro	DDTs 0,14 a 14,5 HCHs 0,02 a 5,4 PCBs 0,4 a 185,5	TANIGUCHI, 2001

Cont. Tab.18

Santos	DDTs <LD a 17,88	MATOS & WEBER, 2001
Cananéia	DDTs 0,23 a 14,42 HCHs 0,12 a 3,36	MATOS & WEBER, 2000
Baia de Todos os Santos (Bahia)	DDTs 0,4 a 32	COSTA, 1997
Iguape-Cananéia	DDTs 0,2 a 9,94 HCHs <LD a 0,34	ALMEIDA, 1995
Ubatuba, São Sebastião e Santos (São Paulo)	DDTs <LD a 24,86 HCHs <LD a 1,25	MONTONE, 1987

Tabela 18 - Pesticidas organoclorados (OCs) e bifenilas policloradas (PCBs) de sedimentos em diferentes regiões do Brasil.

Contaminantes hidrofóbicos, como os pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas, são facilmente encontrados em sedimentos de muitos locais.

Embora banidos, eles ainda são utilizados e comercializados legalmente. No Brasil, o órgão responsável pelas importações e exportações (Cacex), tem o registro de importação, em 1999, de 18 quilogramas de aldrin, 55 quilogramas de DDT e 38 toneladas de heptacloro.

O heptacloro vem sendo utilizado como conservante para madeira.

Estes compostos são altamente persistentes e estáveis e se associam ao material particulado, sendo que a principal forma de introdução nos sistemas aquáticos se dá através de efluentes industriais e municipais.

As enchentes e inundações aumentam a frequência da entrada através da bacia de drenagem, onde em seu entorno existem áreas que usam ou ainda permanecem nos solos tais compostos. Durante as chuvas, os processos como erosão, lixiviação e

sedimentação são capazes de transportá-los de áreas onde foram aplicados até os sistemas aquáticos.

Os dados obtidos para os pesticidas organoclorados não são extremamente altos, porém muito acima daqueles encontrados em outros trabalhos semelhantes.

Comparando-se os dados obtidos com os de outros autores observa-se que:

HCHs - as concentrações são próximas daquelas encontradas por METCALFE, (2000) no Rio Detroit, onde o autor demonstra o impacto dos contaminantes orgânicos em peixes bentônicos em contato direto com o sedimento.

HCB - os valores são maiores do que os relatados em CETESB, (1996), os outros autores não mencionam este composto.

Aldrin - este composto só foi avaliado por CETESB, (1996) e ALMEIDA, (2003).

As concentrações obtidas são maiores que aquelas encontradas pelos autores citados.

Este composto não tem sido avaliado por outros autores, pois está banido desde a década de 70.

Clordanas - os valores excedem aos do Rio Detroit encontradas por METCALFE, (2000).

DDTs - os dados encontrados são maiores que todos os outros apresentados na tabela de comparação.

PCBs- comparando-se com os dados de locais no exterior, os PCBs apresentam maiores concentrações, porém são próximos aqueles encontrados por CETESB, (1996) e ALMEIDA, (2003).

A comparação com o trabalho de METCALFE,(2000) no Rio Detroit, é muito útil, pois neste trabalho o autor avaliou a partição dos contaminantes do sedimento para a fase aquosa e a subsequente bioacumulação em peixes e os efeitos tóxicos.

Dentre os pesticidas organoclorados, o DDT total apresentou as maiores concentrações, sendo que os compostos predominantes foram p,p'-DDE, seguido pelo o,p'-DDT e o,p'-DDE.

Isto se justifica devido ao seu uso histórico nos combates à vetores de endemias em campanhas de saúde pública. Na década de 40, foi registrado a existência de vários focos de malária nas regiões ribeirinhas do complexo Billings.

Analisando-se espacialmente a contaminação do complexo Billings, observa-se que no corpo central encontram-se as maiores concentrações dos contaminantes, mas os dados referentes ao reservatório Rio Grande merecem ser considerados, dado a importância do local.

No braço do Rio Grande é feita a captação de água para abastecimento que atende as cidades de Santo André, São Caetano do Sul, São Bernardo do Campo, Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra e indiretamente à região de Cubatão.

Sabe-se que naquela região se localizam indústrias de porte e esgotos municipais e efluentes industriais contribuem com cargas poluidoras para o sistema.

Em 2001, a captação foi reduzida por causa de uma intensa proliferação de algas, alimentadas pelos esgotos e lixo lançados in natura na água.

Uma fonte reconhecidamente poluente está nos dejetos lançados por uma indústria produtora de cloro, cloreto de polivinila (PVC), Cloreto de Vinil Monômero (VCM), Dicloroetano (EDC) e soda cáustica. Os resíduos sólidos e líquidos resultantes do processo podem conter metais pesados e uma mistura complexa de organoclorados. Análise de sedimentos coletados a jusante da planta industrial identificaram compostos como hexaclorobenzeno (HCB), tetra, penta e hexaclorobifenóis (PCBs) (Greenpeace, 1999).

Analisando-se ainda a distribuição espacial da contaminação do sistema, outro local também deve ser considerado - o braço do Taquacetuba.

É possível verificar que os maiores teores de PCBs foram detectados no corpo central e também no Taquacetuba.

A mesma observação foi feita em trabalho semelhante pela CETESB (LAMPARELLI, et al.,1996).

Em 1997 iniciaram-se obras para a reversão das águas do manancial Taquacetuba, que é um dos braços da represa Billings e a partir do ano 2000 o braço do Taquacetuba passou a ter suas águas transferidas para a represa Guarapiranga para minimizar o déficit de abastecimento de água na Região Metropolitana de São Paulo.

O reservatório Billings não deveria ser utilizado para abastecimento público, devido ao comprometimento da qualidade das águas do seu corpo central.

O braço do Taquacetuba, vem recebendo, ao longo de décadas, cargas de contaminantes de origem doméstica e industrial, através do sistema Tamanduateí-Tietê-Pinheiros (KUSSAMA et al.,1997).

Com relação a concentração dos PCBs encontrados nos sedimentos daquele local deve-se avaliar o risco da utilização daquelas águas para abastecimento público, levando-se em consideração a remobilização e ressuspensão dos sedimentos durante as operações de transferências.

Existe uma preocupação constante com relação a qualidade do sedimento do reservatório Billings e levantamentos batimétricos ressaltam que as alterações na camada de sedimentos são bastante significativas, e a morfologia do fundo vem sendo alterada pelo contínuo lançamento de contaminantes (KUSSAMA op. cit.).

Uma outra questão que se deve avaliar é com relação a transferência dos contaminantes para a massa líquida, associada com a dinâmica hidráulica do reservatório.

No que se refere a classe de mistura dos reservatórios, o reservatório Billings é classificado como polimítico, ou seja, de mistura vertical e transporte horizontal da massa d'água, o que pode contribuir para a propagação dos contaminantes (KUSSAMA op. cit.).

Inexistem estudos sobre a taxa de transferência dos sedimentos para a água no reservatório Billings, mas existem exemplos, como em North Hollywood Dump (Menphis, EUA), onde várias espécies de peixes foram contaminadas pela lixiviação de resíduos sólidos domésticos e industriais que estavam na área de inundação do Wolf River e que contaminaram, também, os sedimentos de um lago próximo, com compostos como clordanas, endrin, heptacloro, além de outros (SCHELLBACH et al., 1997).

Embora se tenha diminuído a frequência do bombeamento para o reservatório, ainda há contaminantes remanescentes associados ao sedimento.

A qualidade da água oferecida para abastecimento está condicionada às características do manancial. Com o tratamento convencional não é possível a remoção de tais poluentes.

Portanto as ações de controle devem se iniciar na preservação do manancial.

3.2.1.4- Fármacos em sedimentos

Foram analisados fármacos pertencentes aos grupos dos betabloqueadores, antibióticos, fármacos ácidos, fármacos neutros e contrastes iodados para raio x.

O termo "fármaco ácido" compreende aos compostos contendo grupos carboxílicos e um ou dois grupos fenol-hidróxidos. Pertencem a esta categoria os antiflogísticos, os reguladores de lipídios, o ácido salicílico – principal metabolito do ácido acetilsalicílico e os antisépticos fenólicos.

O termo "fármaco neutro" é usado para diferentes compostos de diferentes classe médica, os quais não contém grupos funcionais ácidos. São bases fracas e drogas neutras que são utilizadas como antiflogísticos, reguladores de lipídios, agentes antiepiléticos, drogas psiquiátricas e vasodilatadores.

Foram identificados os seguintes fármacos no reservatório Billings:

Cafeína, diclofenac, buformin, bezafibrate, diazepam, acetaminofen, ibuprofen e atenolol.

Estes compostos foram analisados somente em amostras coletadas no ponto próximo à Pedreira.

Vários compostos prescritos na medicina foram identificados nos sedimentos quando feito o screening, além de outros que entram como excipientes na composição de medicamentos, entre eles estão a pirrolidina, imidazol, piridina, morfina, indolecarbonitrila, pirona, diaminas, nitrilas, formamida, propanamida, além de produtos de degradação de fármacos.

Foram selecionados os seguintes compostos para quantificação:

Cafeína - antipirético /analgésico/estimulante

Diclofenac - analgésico/anti-inflamatório

Buformin - síntese da insulina / anti-diabético

Ibuprofen - antiinflamatório, analgésico e antipirético

Bezafibrate - regulador de lipídeos

Diazepam - ansiolítico / uso psiquiátrico

Acetominofen - antipirético

Atenolol - betabloqueador/anti-hipertensivo

A escolha destes compostos se deu por duas razões.

Primeiramente porque estes compostos são fabricados e prescritos em larga escala, tanto no Brasil como em outros países; e também pela disponibilidade dos padrões utilizados nas análises. Muitos compostos não puderam ser analisados devido a falta de padrão analítico.

Com relação a represa Billings, a presença de traços de fármacos é facilmente explicável, uma vez que a mesma recebe grande volume de efluentes domésticos sem tratamento, além de abrigar na sua bacia hidrográfica diversas indústrias farmacêuticas. Os dados obtidos estão na tabela 19.

Tabela19 Concentração de fármacos em sedimentos (ng.g⁻¹) da represa Billings

Composto	Concentrações (ng/g)
Cafeína	1,9 a 14,7
Diclofenac	3,2 a 20,1
Diazepam	1,2 a 8,1
Ibuprofen	0,9 a 18,4
Atenolol	0,6 a 10,5
Bezafibrate	1,7 a 3,8
Buformin	4,4 a 16,2
Acetominofen	0,3 a 7,3

Praticamente inexistem dados referentes a fármacos em sedimentos, e para efeito de comparação, são apresentados dados de efluentes estações de tratamento de esgoto municipais, ressaltando-se que a composição dos esgotos são altamente

variáveis, a forma de tratamento também difere e os dados normalmente referem-se a amostras coletadas após o tratamento.

Estas concentrações correspondem aos lançamentos diários das estações de tratamento em diferentes países. Estes dados são mostrados na tabela 20.

Tabela 20 - Concentração de fármacos em efluentes de plantas de tratamento municipais

Composto	Concentração ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Local	Referência:
Acetaminofen	0,11 a 10	E.U.A	Kolpin et al.(2002)
Cafeína	0,081 a 6.0	E.U.A	Kolpin et al.(2002)
Cafeína	1,9	Alemanha	Ternes et al. (2001)
Ibuprofen	0,20 a 10	E.U.A	Kolpin et al.(2002)
Ibuprofen	1,2 a 3,4	Alemanha	Ternes et al. (2001)
Ibuprofen	868×10^3	Espanha	Farré et al. (2001)
Bezafibrate	2,2 a 4,6	Alemanha	Daughton et al. (1999)
Bezafibrate	1,6 a 12,5	Áustria	Ahrer et al. (2001)
Bezafibrate	1,2	Brasil (RJ)	Stumpf et al. (1999)
Diazepam	10 a 40	Alemanha	Daughton et al. (1999)
Diclofenac	1,6 a 2,1	Alemanha	Ternes et al. (2001)
Diclofenac	411×10^3	Espanha	Farré et al. (2001)
Diclofenac	15,8 a 35,5	Áustria	Ahrer et al. (2001)
Diclofenac	3,1 a 19,2	Suíça	Buser et al. (2000)

Atualmente poucos dados estão disponíveis sobre os efeitos dos fármacos sobre os organismos aquáticos, porém alguns estudos tem demonstrado que, por exemplo, os estrógenos são disruptores endócrinos, e que não são completamente removidos no processo de tratamento dos efluentes, sendo assim lançados no ambiente aquático.

As estações de tratamento de esgotos recebem permanentemente uma mistura complexa de efluentes industriais, domésticos e agrícolas, contendo uma carga de vários compostos químicos, tanto sintéticos como naturais.

A transformação dos fármacos durante o processo de tratamento é dependente das suas propriedades físico-químicas, como estrutura química, solubilidade, etc., o que varia o destino e comportamento, tanto no lodo, como na fase líquida.

Os filtros biológicos e lodo ativado são os principais tipos de tratamento secundário, depois da sedimentação primária.

São empregados reatores com grande população de microorganismos.

Em um segundo reator remove-se o efluente final por sedimentação.

A remoção de micropoluentes orgânicos durante o tratamento biológico inclui adsorção nos flocos, degradação química ou biológica, sendo que algumas substâncias são recalcitrantes e permanecem adsorvidas no lodo sedimentado (MEAKINS et.al.,1994).

O Ibuprofen é um dos medicamentos mais utilizados no tratamento de dores reumáticas, febres, é a terceira droga mais popular no mundo. Sua produção é de várias toneladas, sua dose terapêutica é relativamente alta entre 600 a 1200mg por dia (MORANT et al., 1994).

É excretada em um grau significativo, entre 70-80% da dose terapêutica, ou na forma de metabólitos, Ibuprofen-hidróxido e Ibuprofen carbóxido e ácido carboxihidratrópico (HUTT et al.,1983).

Na urina humana, os principais metabólitos excretados são Ibuprofen-hidróxido e Ibuprofen carbóxido, os quais são encontrados em altas concentrações, mesmo após o tratamento dos esgotos.

A média de consumo de Ibuprofen estimada para uma população de 10000 habitantes, na Suíça, é de 19 a 38 gramas.

BUSER et al. (2000) apresenta a concentração diária de Ibuprofen no efluente, baseando-se na população servida pelas estações de tratamento de três cidades, com uma população total de 10000 habitantes e considerando uma taxa de 2,9 a 21 gramas por dia de composto excretado.

As propriedades físico-químicas deste composto sugerem uma grande mobilidade em ambientes aquáticos, sendo um dos compostos farmacêuticos mais detectados em efluentes de estações de tratamento de esgotos, lagos e rios (TERNES, 1998).

Embora Ibuprofen e Diclofenac tenham comportamento diferente no meio ambiente, ambos não são totalmente eliminados durante o tratamento.

O Diclofenac sofre fotodegradação nos lagos, porém apresenta um tempo de residência maior que o Ibuprofen (BUSER, 1998).

Embora em temperaturas elevadas ocorram maior atividade biológica, no reservatório Billings o Ibuprofen e Diclofenac foram os compostos que apresentaram maiores concentrações nos sedimentos analisados.

Comparando-se com os dados da literatura e as condições sanitárias do reservatório Billings, é perfeitamente previsível a ocorrência de tais compostos pois aportam

diariamente dois bilhões de litros de esgotos provenientes das moradias que estão no seu entorno e de áreas urbanas do ABC.

Nas estações de tratamento, as concentrações iniciais destes compostos são 25 a 1000 vezes maiores. Uma descarga direta de esgotos sem tratamento, mesmo em pequeno volume, pode levar uma carga de fármacos ao ambiente aquático, similar, ou muito maior, do que aquela remanescente de esgoto tratado.

Quando esta carga, qualitativa e quantitativamente não apresenta nenhum tipo de tratamento é bem provável que estes compostos estejam sendo bioacumulados e disponibilizados tanto na fase líquida como nos sedimentos.

Um outro fator que deve ser considerado é com relação a não obrigatoriedade de receita médica para se comprar certos medicamentos.

Os fármacos encontrados no reservatório Billings podem ser adquiridos sem prescrição, que também é uma particularidade que deve ser levada em conta, além do setor de saúde não disponibilizar dados de consumo destes compostos.

3.2.2- ÁGUAS -

As bifenilas policloradas (PCBs), pesticidas organoclorados, fármacos entre outros compostos também foram encontrados em amostras de água e água intersticial, como é mostrado no anexo11.

Anexo11- Este cromatograma apresenta 167 compostos detectados em um screening de uma amostra de água coletada no braço do Bororé.

3.2.2.1 - Água Intersticial

A seguir tem-se os compostos identificados positivamente no screening das amostras de água intersticial

Tabela 21 - Alguns compostos identificados na água intersticial

Compostos	Emprego
Piperazina	Fármaco - vermífugo
Oxazole	Anti-corrosivo, abrasivo
Dimetil ftalato	Solvente, plastificante
Dibutil ftalato	Repelente de insetos
Morfolina	Fármaco
Imidazol	Fungicida/Herbicida
Fenilcarbazida	Fármaco – antipirético
2-Nitrobenzamida	Carbamatos, inibidor de corrosão
2-Hidroxipiridina	Bactericida
3-Indolecarbonitrila	Fármaco – sais anticoagulantes
4-Iodo-1,1 'Bifenil	Artefatos eletroluminescentes
Nonilfenol	Surfactante
Tris-(2-cloroetil)fosfato	Plastificante/Retardante de chama
Benzenosulfonato	Plastificante/Fármaco
Hydroxi-naftalenosulfonato	Plastificante/Branqueador

 Cont. Tab.21

2,3,4a,4b,8a,8b-hexahidro - benzo(3,4)ciclobuta(1,2-b)-1,4-dioxina1- nitroso-pirrolidina -	Nitrosamina – produto de queima de fornos industriais –vulcanização - herbicidas produto carcinogênico – efeitos genotóxicos

---

 Tabela 21 - Alguns compostos identificados na água intersticial

---

Nos anexos 12 a 16 tem-se os cromatogramas do screening das amostras de água intersticial, analisadas na Alemanha através de GC/MS -ion trap.

Os anexos 12 a 16 referem-se as análises das amostras de água intersticial. Estas matrizes foram as mais complexas de serem analisadas e talvez as mais importantes pois as mesmas guardam em si um histórico do acúmulo de poluentes de vários anos. Esta sequência de cromatogramas refere-se a um único ponto (Bororé).

Anexo12 – Este cromatograma refere-se a primeira fração de água intersticial onde foram identificados 551 compostos.

Anexo13 – Tem-se a segunda fração com 275 compostos identificados. Esta amostrou apresentou um problema durante a análise. Devido ao grande teor de óleo contido na amostra, esta saturou a fase não passando todo o volume pela coluna. Apenas aproximadamente 60% do volume pode ser eluído.

Anexo14 – Nesta terceira fração tem-se o registro de 337 compostos. Esta amostra sofreu uma perda durante a concentração em fluxo de Nitrogênio.

Neste cromatograma é possível observar que muitos compostos encontram-se em concentrações maiores que nas frações anteriores. Aliás, isto é uma tendência observada nas frações subsequentes.

Isto pode ser explicado devido a uma acomodação destes contaminantes em camadas do sedimento que não tenham sofrido perturbação durante a amostragem ou por processos hidrodinâmicos no reservatório.

Anexo15 – Esta quarta fração apresenta 396 compostos seguindo a mesma tendência da fração anterior, com alguns compostos em altas concentrações.

Anexo16 - Esta fração (10ª) corresponde ao sedimento mais “antigo” dentro do tubo. Apresenta 291 compostos identificados. Esta fração também segue a tendência das frações anteriores com relação a concentração de alguns compostos.

Embora as fontes de contaminação pareçam similares, é possível inferir pelos níveis obtidos, pelas concentrações de sólidos em suspensão e carga de matéria orgânica, que:

No reservatório Billings é possível observar que a intensa pressão urbana sobre o sistema, influencia a escala de tempo da deposição e ressuspensão do sedimento. A taxa de sedimentação estimada é de $52 \times 10^6 \text{ m}^3$ constituída do aporte de material fino, sendo 90% situados entre a Usina Elevatória Pedreira e a Rodovia dos Imigrantes.

Na Usina Elevatória Pedreira a taxa é de 35cm/ano.(CETESB, 1996).

Isto pode ser de fundamental importância no entendimento dos processos geoquímicos como o equilíbrio entre o sedimento e a água intersticial e o sedimento pode ser a maior fonte de contaminantes para a coluna d'água.

Várias amostras de água intersticial foram analisadas, as quais apresentaram a presença de muitos produtos de degradação de vários compostos como ftalatos, hidrocarbonetos, fenóis, fármacos, pesticidas, entre outros.

Não foi possível fazer a quantificação de tais compostos, primeiro pelo grande número de grupos e também pela falta de padrões para estes produtos de degradação.

Na Alemanha foi sugerido sintetizar alguns padrões para quantificar as amostras, mas isto demandaria muito tempo e não estava nos planos originais da tese.

Dos resultados obtidos é possível inferir que a água intersticial é uma matriz muito importante pois guarda uma grande quantidade de compostos que foram ao longo do tempo se degradando e permanecem até hoje.

Esta degradação está intimamente ligada às reações que acontecem na água "presa" ao sedimento, sendo estas reações processos complexos.

Porém algumas informações importantes puderam ser observadas, como:

- esta matriz é extremamente complexa, pois está intrinsecamente relacionada aos eventos ocorridos no corpo hídrico;
- a água intersticial é uma ótima matriz para entendimento da interface sedimento água e interface sedimento-organismo (BYRNS, 2001) pois a difusão, a absorção da contaminação através da água intersticial pode levar a possíveis associações biológicas, principalmente para a infauna e organismos bentônicos;
- os eventos ecológicos, biológicos, geoquímicos e antropogênicos ficam registrados nessa matriz. A caracterização da água intersticial representa um importante ponto de vista conceitual pois a qualidade e as transformações dos sedimentos ficam nela registrada e nas ações de remediações é importante pois, por exemplo, em época de secas esta água é solicitada e retorna à coluna d'água, levando consigo os contaminantes agregados;
- o sedimento reprocessa tanto os produtos gerados na coluna d'água como na água intersticial; isto ocorre principalmente em ambientes de pouca profundidade;
- nos locais com grande quantidade de matéria orgânica, tanto na forma dissolvida como particulada (em suspensão) a oxidação desses compostos reduz o nível de oxigênio. Tanto o sedimento quanto a água intersticial podem apresentar um potencial redox, que favorecem o predomínio de elementos ou

substâncias reduzidas e portanto solúveis que poderão ser disponibilizados para a coluna d'água; o que é facilmente verificado nos sedimentos Billings.

- as condições redutoras da água intersticial e do sedimento possibilita que a matéria orgânica não degradada (e portanto mais estável) seja processada por bactérias, tornando maior a necessidade de O_2 . A carência de O_2 nas camadas mais profundas tem grande influência na liberação de nutrientes do sedimento para a coluna d'água e esta carência favorece a redução e, as espécies químicas reduzidas dissolvem-se na água intersticial e, através de processos de difusão, podem ser transportadas para a coluna d'água;
- sedimentos reduzidos são geralmente tóxicos embora alguns organismos sejam bem adaptados em ambientes anóxicos. Sob condições anóxicas, o enxofre se apresenta na forma de espécies reduzidas como sulfeto de hidrogênio, polisulfetos, tiosulfatos e enxofre elementar. A liberação de H_2S provoca odor desagradável e outro problema é o crescimento excessivo de algas, a eutrofização. Os quelatos de ferro na água intersticial podem estimular os organismos na maré vermelha (MURPHY et al., 1999);
- a eutrofização pode resultar também na formação da toxina tipo C produzida pela *Clostridium botulinum* no sedimento, causando o botulismo em aves (MURPHY, op.cit.);
- compostos orgânicos oriundos de esgotos e lixo contribuem para as condições de botulismo; outras interações podem influenciar a sucessão de microrganismos, levando a depleção de O_2 facilitando assim o estabelecimento de patógenos, por exemplo, a precipitação do carbonato de cálcio e magnésio resultante do assentamento das algas no fundo dos corpos hídricos pode

consumir rapidamente o O₂, favorecendo o crescimento, por exemplo, de *Clostridium botulinum*;

- Em ambientes óxidos, alguns contaminantes orgânicos, como compostos de baixo peso molecular, como o naftaleno podem degradar em poucas semanas, no entanto, as condições climáticas tem grande influência principalmente nas áreas mais quentes, onde o sedimento torna-se mais anóxico com o aumento das temperaturas (MURPHY et al, 1999).

3.2.2.2- Água e Material em Suspensão

Prever o destino dos contaminantes orgânicos e sua distribuição entre os diferentes compartimentos é de grande valor para compreender os efeitos da poluição sobre os organismos aquáticos e a saúde humana.

A fase aquosa não é muito favorável para os compostos hidrofóbicos, além das características particulares do corpo hídrico, como temperatura, pH, oxigênio, matéria orgânica dissolvida, tamanho da partícula do sedimento, hidrodinâmica, tipo de biota, etc.

Muitos compostos estão associados aos sólidos em suspensão em concentrações maiores que na fase dissolvida (EISENREICH, 1987).

Fontes antropogênicas como emissões de veículos e incineração de resíduos, tem no transporte atmosférico uma das principais forma de introdução de poluentes na coluna d'água. Os poluentes são adsorvidos nas partículas em suspensão e compostos com alta pressão de vapor se associam ao material particulado e tendem a se acumular nos sedimentos através da partição sedimento-água (EISENREICH, op.cit.).

A Tabela 22 apresenta a concentração para sólidos em suspensão (SS) e matéria orgânica (MO) em amostras da represa Billings.

Os maiores valores de SS estão associados ao corpo central do reservatório, diminuindo em direção ao ponto Pedra Branca, o que deve estar associado ao processo de sedimentação - os sedimentos passam por diferentes processos de deposição em alguns locais.

Tabela22- Sólidos em Suspensão (SS), Matéria Orgânica (M.O) na Represa Billings

Local	Sólidos em Suspensão (mg/l)	Matéria Orgânica (mg/g)
Pedreira	51.7	7,80
Bororé	28.7	1,35
Taquacetuba	n.a	2,50
Pedra Branca	27.5	0,85
Rio Grande	n.a	n.a

*n.a - não analisada

3.2.2.3- OCs e PCBs em água

As águas do reservatório Billings são classificadas como classe 2, ou seja, águas destinadas ao abastecimento.

Os compostos organoclorados detectados nas águas da represa Billings estão no anexo 17.

As figuras 28 e 29 mostra a distribuição dos pesticidas organoclorados e as bifenilas policloradas em água.

Figura 28 - Distribuição de PCBs totais ($\mu\text{g/l}$) em água

Figura 29 - Distribuição de Pesticidas Organoclorados ($\mu\text{g/l}$) em água

Os valores apresentados são médias das concentrações obtidas durante as 4 campanhas de coletas.

A tabela 23 apresenta concentrações de OCs e PCBs para as amostras de água.

Tabela 24- Concentrações para os pesticidas organoclorados (Ocs) e bifenilas policloradas (PCBs) em água.

Local	Compostos ($\mu\text{g.l}^{-1}$)					
	HCB	HCHs	Aldrin	Clordanas	DDTs	PCBs
Pedreira	0,9	0,16	nd	0,26	0,08	0,99
Bororé	0,04	nd	nd	0,1	0,03	0,78
Taquacetuba	nd	0,9	nd	0,13	0,02	0,10
Pedra Branca	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Rio Grande	0,3	0,1	nd	0,12	nd	0,63

Os dados obtidos foram comparados com aqueles estabelecidos pelo CONAMA.

Para os compostos não definidos pela legislação brasileira foram utilizados os critérios estabelecidos pela agência ambiental canadense Environmental Canadá.

Estes valores são mostrados na tabela 24.

Tabela 24- Limites CONAMA e Environmental Canadá para águas

Composto ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	CONAMA(1986)	Environmental Canadá (1999)
	Água Doce (Classe 2)	Água Doce
Aldrin	0,01	-
Gama-BHC	0,02	-
Clordane	0,04	-
DDT	0,002	-
Dieldrin	0,005	-
Endrin	0,004	-
Heptacloro	0,01	-
Heptacloro epóxido	0,01	-

Cont.Tab.24

PCBs totais	0,001	-
Acenafteno		5,8
Antraceno		0,012
Benzo-a-antraceno		0,018
Benzo-a-pireno	0,001	0,015
Fenantreno	-	0,4
Fluoranteno	-	0,04
Fluoreno	-	3
Naftaleno	-	1,1
Pireno	-	0,025

Tabela 24- Limites CONAMA e Environmental Canadá para águas

Comparando-se os dados obtidos com os da legislação brasileira, é possível verificar que as águas do reservatório Billings apresentam valores muito acima daqueles estabelecidos para águas que se destinam ao abastecimento.

Dentre os compostos organoclorados, as bifenilas policloradas foram os compostos que apresentaram as maiores concentrações em todos os pontos amostrados.

Mais uma vez as maiores concentrações se encontram na Pedreira. Naquelas águas foram detectadas concentrações quase 100 vezes acima do valor estabelecido para PCBs totais pelo CONAMA, que é de $0,001\mu\text{g.l}^{-1}$.

Quando comparados dados de PCBs em águas de locais como o Rio Reno, na Alemanha, estão entre 2 a 30 vezes acima e no Rio Detroit, nos EUA, estão entre 5 a 20 vezes acima da concentração estabelecida pelo CONAMA.

Embora se deva considerar a diferença hidrodinâmica entre rios e reservatórios, o tempo de residência é maior para os contaminantes nos reservatórios, daí a possibilidade de acumulação.

Com relação aos pesticidas organoclorados, as concentrações não são tão altas, mas os valores de alguns compostos excedem os limites do CONAMA.

Para o $\text{HCH}_{\text{total}}$, mais uma vez é o lindane que apresenta maior concentração e seus valores excedem de 5 a 45 vezes mais, sendo que a maiores concentrações foram detectadas no Braço do Taquacetuba.

Entre os compostos analisados, o $\text{DDT}_{\text{total}}$ foi o composto que teve os maiores valores excedentes, entre 10 a 40 vezes, valores distribuídos entre a Pedreira e Taquacetuba.

Os pesticidas organoclorados tiveram grande importância no estado de São Paulo e dados pretéritos são importantes na comparação com dados atuais.

Em São Paulo, na década de 70 e 80, pesticidas organoclorados foram analisados em amostras de águas de várias procedências, quando estes compostos eram largamente utilizados na agricultura e controle de endemias.

Trabalhos realizados durante e após a restrição do uso destes compostos demonstram que eles ainda ocorrem nos corpos hídricos. Na tabela 25 tem-se as concentrações de pesticidas organoclorados em amostras de água coletadas em várias localidades no estado de São Paulo.

Tabela 25 - Concentrações médias de pesticidas organoclorados em águas no estado de São Paulo.

Local	Compostos (µg.l ⁻¹)		Autores
Rio Paranapanema	HCB	0,440	CÁCERES et al.,1987
	DDT	0,207	
Rio Ribeira de Iguape	HCB	1,075	CÁCERES et al.,1987
	DDT	0,672	
Rio Tietê	HCB	1,007	CÁCERES et al.,1987
	DDT	0,760	
Rio Paraíba	HCB	1,150	CÁCERES et al.,1987
	DDT	0,750	
Rio Paraná	HCB	0,993	CÁCERES et al.,1987
	DDT	0,400	
Rio Pardo	HCB	1,416	CÁCERES et al.,1987
	DDT	0,516	
Rio Grande	HCB	1,374	CÁCERES et al.,1987
	DDT	0,730	
Águas de Nascentes			
São Roque	HCB	2	LARA et al.,1972
	DDT	nd	
Rio Claro	HCB	2	LARA et al.,1972
	DDT	nd	
Embú	HCB	3	LARA et al.,1972
	DDT	nd	
Águas de Poços			
Ipiranga	HCB	14	LARA et al.,1972
	DDT	12	
São Bernardo do Campo	HCB	3	LARA et al.,1972
	DDT	nd	
Diadema	HCB	1	LARA et al.,1972
	DDT	nd	
Mauá	HCB	2	LARA et al.,1972
	DDT	nd	
Pedreira	HCB	4	LARA et al.,1972
	DDT	1	
Reservatório Billings	HCB	<0,01 a 0,07	CETESB,1996
	Lindane	<0,002 a 0,034	
	Aldrin	<0,002 a 0,014	
	Heptacloro	0,002 a 0,008	

Utilizando-se os valores estabelecidos pelo CONAMA (1986) e comparando-os aos encontrados por LARA et al. (1972), CÁCERES et al. (1987), CETESB (1996) e os dados do presente estudo pode-se fazer uma análise temporal e espacial dos principais pesticidas organoclorados utilizados em São Paulo.

Com relação ao DDT - não foram detectados por CETESB (1996) , excedem até 40 vezes no reservatório Billing, segundo o presente estudo. Nos rios Tietê e Grande excediam em 380 e 365 vezes, em 1987, não foram detectados em águas de nascentes; em águas de poços em bairros da cidade de São Paulo, como Ipiranga e Pedreira, excediam 6000 e 500 vezes, em 1972.

Com relação ao Lindane (gama-BHC) foram detectados no reservatório Billings por CETESB (1996) em concentrações muito abaixo dos valores limites; no estudo atual excederam entre 5 a 45 vezes.

Nos rios Tietê e Grande excediam respectivamente em 50 e 69 vezes, em 1987. Foram detectados em águas de nascentes em concentrações excedentes entre 100 e 150 vezes. Em bairros da cidade de São Paulo, como Ipiranga e Pedreira excediam respectivamente 700 e 200 vezes, e na região do ABC entre 50 a 150 vezes, em 1972.

3.2.2.4- PAHs em água

A figura 30 mostra a distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromático (PAHs totais) na água do Reservatório Billings.

Figura 30 - Distribuição de PAHs totais ($\mu\text{g/l}$) em água

Tabela 26 - Concentração de PAHs Totais em amostras de água no Reservatório Billings

Local	Concentração Total ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Pedreira	11,7
Bororé	8,2
Taquacetuba	7,6
Pedra Branca	3,7
Rio Grande	1,2

No anexo 18 tem-se as concentrações de PAHs total em amostras de água do reservatório Billings.

A figura 31 mostra os compostos identificados em águas coletadas no ponto Rio Grande, para ilustrar a comparação com os limites CONAMA e Environmental Canadá para águas.

Figura 31- PAHs em água no Rio Grande

Não existem dados para a concentração de PAHs totais em água e os dados disponíveis referem-se aos compostos individualmente.

O CONAMA estabelece apenas limites para o benzo(a)pireno em águas destinadas ao abastecimento. O valor é de $0,001\mu\text{g.l}^{-1}$

Tomando-se o valor deste composto, para águas do Rio Grande, tem-se $0,08\mu\text{g.l}^{-1}$, o qual está presente 80 vezes acima do valor estabelecido.

Analisando-se ainda outros compostos, agora levando em conta a legislação canadense tem-se 5 vezes mais pireno; o fenantreno também está acima do proposto, porém os outros compostos não excedem aqueles limites, embora o naftaleno tenha a maior concentração.

Analisando-se as concentrações de PAHs totais nas águas do reservatório Billings conclui-se que estes compostos estão presentes devido a associação com as fontes potenciais como o material particulado atmosférico e os efluentes industriais e municipais.

Estes compostos entram na água, distribuem-se e são adsorvidos pelo material em suspensão, sendo que os compostos de baixo peso molecular, como o naftaleno, antraceno, fluoreno e fenantreno são, de modo geral, os que apresentam maior distribuição na fase aquosa. Esses compostos são muito tóxicos.

Os níveis de PAHs encontrados na água são muito maiores quando comparados com outros locais. Muitos trabalhos são realizados no mundo todo para se avaliar as concentrações de xenobióticos na fase aquosa dos corpos hídricos. Alguns desses dados são mostrados na tabela 27.

Tabela 27- Concentrações de PAHs totais, em amostras de água.

Local	Compostos ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Autores
Rio Niagara	PAH _{tot.} 0,014	MICHOR et al.,1996
Grindstone Creek	PAH _{tot.} 0,110	MICHOR et al.,1996
Forte Erie (lago Erie e Ontário)	PAH _{tot.} 0,043	MICHOR et al.,1996
Hamilton Harbour	PAH _{tot.} 0,081	MICHOR et al.,1996

3.2.2.5 - Fármacos em água

A análise de fármacos em amostras ambientais é uma pesquisa recente dentro da química analítica e não é fácil devido a complexidade dos compostos e da falta de informações sobre seu comportamento no meio ambiente.

Porém tem se desenvolvido métodos analíticos suficientemente sensíveis, capazes de identificar estes compostos, mesmo em concentrações muito baixas e atualmente resíduos de fármacos tem sido encontrados em águas subterrâneas, de rios, de lagos e também em água potável. Estes dados estão reunidos na tabela 28.

Tabela 28- Concentração de fármacos em águas subterrânea, rios, lagos e água potável

Composto	Concentração (ng.l ⁻¹)	Local	Autores
Diclofenac Bezafibrate	0 a 60 <25	Rio Paraíba do Sul (Brasil - RJ)	STUMPF et al., 1999
Cafeína Bezafibrate Diclofenac Ibuprofen Diazepam	150 a 880 3100 1200 530 33	Rios Rhein, Main, Nidda, Rodau, Schwarzbach (Alemanha)	TERNES et al., 2001
Ibuprofen	0,2 a 7,8	Lagos e Rios Zürichsee Baldeggersee Greifensee Tributário Aabach (Suíça)	BUSER et al., 2000
Ibuprofen Diclofenac	16x10 ⁴ a 1500x10 ⁴ 21x10 ⁴ a 850x10 ⁴	Espanha	FARRÉ et al., 2001
Cafeína Diazepam Ibuprofen	0.29 0.44 9.50	Rio Lee Reino Unido	RICHARDSON, 2000

Cont. Tab.28

Água Potável

Bezafibrate	27	Alemanha	STUMPF et al., 1999
Diclofenac	6		
Diazepam	10	Dinamarca	CHRISTENSEN et al., 1998

Água Subterrânea

Diclofenac	590	Baden-Württemberg (Alemanha)	SACHER et al., 2001

Tabela 28 - Concentração de fármacos em águas subterrânea, rios, lagos e água potável

Os altos valores encontrados por FARRÉ, são devidos ao fato de que a Espanha ainda lança efluentes sem tratamento nos corpos hídricos (CSTEE, 2001).

A figura 32 apresenta as concentrações médias para os fármacos identificados em amostras de água no reservatório Billings.

Figura 32 - Concentrações médias para fármacos em água

O diclofenac foi o composto detectado em maior concentração, seguido do Ibuprofen e da cafeína.

Estes compostos são indicados no tratamento da dor e são largamente prescritos ou podem ser adquiridos livremente.

A cafeína, na indústria farmacêutica tem uma serie de aplicações como analgésico e antipirético.

O buformin entra na síntese da insulina, o atenolol é um betabloqueador, sendo atualmente um dos medicamentos mais prescritos no controle da hipertensão.

O diazepam é também a droga mais comum entre os ansiolíticos.

O bezafibrate, um agente anti-lipídico, foi o composto de menor concentração.

STUMPF et al. (1999) encontrou em amostra do Rio Paraíba do Sul, no Rio de Janeiro concentrações maiores de bezafibrate.

O diclofenac foi encontrado em concentrações menores quando comparado com o reservatório Billings.

Com exceção aos dados encontrados em lagos suíços, todos os dados encontrados em outros países são maiores do que aqueles encontrados no reservatório Billings, embora este reservatório mereça estudos mais aprofundados em relação a este grupo de compostos.

Outra informação que deve ser considerada é que estes compostos, juntamente com outras classes de compostos químicos, não são facilmente eliminados no tratamento convencional da água, e mesmo em pequenos traços estes compostos podem estar presentes na água de consumo humano, como mostra CHRISTENSEN (1998), para o diazepam, na Dinamarca e STUMPF(op.cit.), para o bezafibrate e o diclofenac, na Alemanha.

4- CONCLUSÕES

Com relação a metodologia analítica pode-se afirmar que foram obtidos bons resultados para os pesticidas organoclorados e os PCBs, porém devido a natureza das matrizes muitos compostos desconhecidos também foram extraídos.

Com relação aos hidrocarbonetos poliaromáticos é evidente, desde o momento da coleta, que são abundantes.

Os compostos mais abundantes qualitativamente são os ftalatos seguidos dos hidrocarbonetos aromáticos, de produtos utilizados na síntese de medicamentos, além das dioxinas e furanos.

Para análise de fármacos, é necessário ainda avançar nas investigações metodológicas, uma vez que o comportamento dessas substâncias é altamente variável.

Do ponto de vista analítico-ambiental, devo ressaltar a importância do screening, pois ele norteia as tomadas de decisões .

Devo também salientar a importância do material em suspensão, uma vez que os compostos orgânicos persistentes ligam-se predominantemente ao material em suspensão, antes de se acumularem no sedimento.

Os fármacos encontrados também sugerem a contribuição de esgotos domésticos uma vez que medicamentos, além de princípios ativos e metabólitos puderam ser detectados. Os fármacos encontrados são prescritos normalmente para o controle de um grande número de doenças. Os mais comuns foram os antidiabéticos, anti-cancerígenos, calmantes, ansiolíticos, sedativos, hipnóticos, vermífugos, vasculares, cardiológicos, dermatológicos, etc. Isto também favorece o entendimento das questões de saúde pública, demonstrando que o reservatório guarda em si

informações sociais importantes, como a falta de saneamento e os principais males que afetam aqueles que vivem em seu entorno.

Com relação aos compostos de uso industrial são na maioria empregados na fabricação de componentes de diversas natureza, utilizados principalmente na indústria automobilística como solventes, lubrificantes, vernizes, polímeros, graxas, anti-corrosivos, tintas, borrachas, etc.

Alguns compostos extremamente perigosos foram encontrados na água intersticial, como o grupo das nitrosaminas que são produtos da queima de fornos industriais, da vulcanização de borrachas, dos alimentos defumados, na fabricação de herbicidas, etc.

Este grupo é extremamente tóxico com efeitos genotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos.

Todos os grupos encontrados estão sendo caracterizados compostos disruptores endócrinos. Estes compostos não biodegradáveis podem estar causando sérios danos à vida aquática associada àquele sistema.

Para a proteção do reservatório, e portanto da saúde humana, há necessidade de caracterizar o risco potencial das substâncias que são lançadas naquelas águas.

Para tanto, o controle das fontes de emissão e tratamento de efluentes são ações efetivas.

5- SUGESTÕES

Investigação de misturas, ou compostos em matrizes complexas, como água intersticial e material em suspensão.

Identificação dos compostos com relevância ambiental, como ftalatos, dioxinas, furanos, etc.

Estudo de sinergismo entre os contaminantes.

Análise da água antes e após o tratamento para verificar a eficiência do processo de remoção dos compostos persistentes.

6- Referências Bibliográficas -

AB´SABER, A. Anais da jornada de debates Billings São Paulo. 1996
Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê.

ACPO - Associação de Combate aos POPs <http://acpo94.sites.uol.com.br>

ANDERSON, H. Public Issues: Endocrine disruptors and pharmaceuticals in water and wastewater In: Proc. Workshop on Endocrine Disruptors and Pharmaceutically Active Chemicals in Drinking Water sponed by AWWA Res. Fund www.cheec.uiowa.edu/awwarf/2000.

AHLBORG, U. G., HANBORG, A. KENNE, K. Risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs), Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark, 1992.

AHRER, W., SCHERWENK, E., BUCHBERGER, W. Determination of drug residues in water by the combination of liquid chromatography or capillary electrophoresis with electrospray mass spectrometry. Journal of Chromatography A, n 910 p.69-78, 2001

ALLEN, J. R., ABRAHAMSON, L. J. Biological effects of polychlorinated biphenyls and triphenyls on the subhuman primate. Environm. Research, v.6:p.344-354, 1973.

ALMEIDA de, F. V. Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes Campinas, 2003 110p. Tese de Doutorado Instituto de Química - Universidade de Campinas.

ALMEIDA de, G. A. Resíduos de pesticidas organoclorados no complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia e Rio Ribeira de Iguape São Paulo 1995. 92 p. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo.

ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. Chemical Principles of Environmental Pollution second edition Blackie Academic & Professional, 1997.

AYSCOUGH, N. J., FAWELL, J., FRANKLIN, G., YOUNG, W. Review of Human Pharmaceuticals in the environment. R&D technical Report n 390. Environment Agency, Bristol, UK. 106 p, 2000.

BENNETT, G. A, DRENHER, C. K., WARREN, M. F. - Morphological changes in the livers of rats resulting from exposure to certain chlorinated hydrocarbon. J. Ind. Hyg. & Toxic.,v.20, p.98-123, 1938.

BESTEN, C. den, BENNIK, M. H., BRUGGEMAN, P. The role of oxidative metabolism in hexachlorobenzene and thyroid hormone homeostasis. Toxicol. Appl. Pharmacol. V.119, p.181-194, 1993.

BHAGAVAN, N. V. Biochemistry: A comprehensive Review,
1ª ed., Honolulu: J. B. lippincott, 1974. p.759-776.

BÍCEGO, M. C. Alguns aspectos sobre a degradação fotoquímica e a determinação de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho. São Paulo. 1996 112p. Tese de Doutorado. Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

BITMAN, J.; CECIL, H. C. & HARRIS, S. J. -Biological effects of polychlorinated biphenyls in rats and quail. Environm. Perspect. v.1 p.145-149, 1972.

BLOMQUIST, S., LARSSON, U., , BORG, H. Heavy-metal decrease in the sediments of a Baltic bay following tertiary sewage-treatment. Mar. Poll. Bull, v.24, p.258-266., 1992.

BUSER, H-R., POIGER, T., MULLER, M. Ocurrance and environmental behaviour of chiral pharmaceutical drug Ibuprofen in surface waters and in wastewater. Environ. Sci. Technol. v.36 , p.1202-1211, 2000.

BYRNS, G. The fate of Xenobiotic Organic Compounds in Wastewater Treatment Plants Wat. Res. v.35, n.10 , p.2523-2533, 2001.

CÁCERES, O., TUNDISI, J. G., CASTELIAN, O. A. M. Residues of organochloric pesticides in reservoirs in São Paulo State. Ciência e Cultura v.39 n.3, p.259-264, 1987.

CATALDO, D., COLOMBO, J. C., BOLTOVSKOY, D., BILOS, C., LANDONI, P. Environmental toxicity assessment in the Paraná river delta (argentina): simultaneous evaluation of selected pollutants and mortality rates of *Corbicula fluminea* (Bivalvia) early juveniles. Environmental pollution v.112 p. 379-389, 2001.

CETESB Qualidade Ambiental – série Relatórios. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 1989.

CETESB Qualidade Ambiental – série Relatórios. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 1990.

CETESB Qualidade Ambiental – série Relatórios. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 1992.

CETESB. Contaminantes na bacia do Rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática. Companhia de Saneamento de Tecnologia Ambiental São Paulo, 1990.

CETESB. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Companhia de Saneamento de Tecnologia Ambiental São Paulo, 178p 2001.

CETESB. Qualidade Ambiental – série Relatórios. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 1994.

CETESB. Avaliação do Complexo Billings: Comunidades aquáticas, água e sedimento -(Out.92 a Out.93), 1996.

CETESB. Avaliação dos efeitos das regras operacionais do Alto Tietê no reservatório Billings-Outubro de 1984. São Paulo, Relatório Técnico, n 84, 175p., 1984.

CHAPMAN, J. R. Practical Organic Mass Spectrometry - A Guide for Chemical and Biochemical Analysis , 2nd ed -John Wiley & Sons, 2000. 338p.

CHARLESWORTH, M., SERVICE, M., GIBSON, C. E. PAH contamination of western Irish Sea sediments. Mar. Poll. Bull. N 44, p.1421-1434, 2002.

CHRISTENSEN, F. M. Pharmaceuticals in the environment - A human risk? Regul. Toxicol. Pharm, 28, 212-221, 1998.

COLBORN, T. Great Lakes, Great Legacy?, Washington D.C: World Wildlife Fund, chap.6, 1990.

COSTA, M. A. C. Estudo dos níveis ambientais de DDT em fauna e sedimentos na região da Baía de Todos os Santos. Salvador 1997. 94p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia.

CSTEE- Scientific Committee on Toxicology, Ecotoxicology and The Environment
CPMP paper AssessHumPharm - 2001 Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use [Non-Genetically Modified Organism (Non-GMO) Containing]

European Commission Directorate-General Health and Consumer Protection.p.1-22, jun. 2001.

DAUGHTON, C. G., TERNES, T. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? Environmental Health Perspectives. v107, n.6 p.907-938, 1999.

DIN 32645 Deutsche Norm - Nachweis-, Erfassungs-, und Bestimmungsgrenze, Mai 1994.

DUINKER,J. C., HILLEBRAND,T. J. Determination of Selected Organochlorines in Seawater In: Grasshoff, K., Ehrhardt, M. & Kremling, K.eds. Methods of seawater analysis 2nd ver. and extended ed. Weinhein, Verlag Chemie, p.290-309, 1983.

EISENREICH, S .J. The chemical limnology of nonpolar organic contaminants: Polychlorinated byphenyls in Lake Superior.In: HITES , R.A., EISENREICH, S.J. eds. Sources and Fate of Aquatic pollutants, ACS Advances in Chemistry Series v.216, American Chemical Society, Washington, DC. 1987. p.393-469.

ELISSALDE, M. H.,CLARK, D. E. Testosterone metabolism by hexachlorobenzene-induced hepatic microsomal enzymes Am. J. Res.v.40, p.1762-1766, 1979.

EPA - Priority pollutants and 301 pesticides listed according to structural compound class . <http://www.epa.gov/OWOW/gbook/table91.gif>

EPA - Sediment classification methods compendium, cap.1.Quality assurance, quality control, sampling and analytical considerations, cap.2-EPA - Office of Water sept. 1992.

EPA - International Workshop on "Environmental Endocrine-Disrupting Chemicals: Neural, Endocrine and Behavioral Effects USEPA-sponsored workshop, 1997 Washington D.C., EUA.

ESTADO DE SÃO PAULO, O Jornal - 22 de agosto de 2001 - caderno: Cidades.

FARRÉ, M. , FERRER, I. , GINEBREDÀ, A. FIGUERAS, M. OLIVELLA, L., TIRAPU, L., VILANOVA, M., BARCELÓ, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri* Journal of Chromatography A, v.938 ,p.187-197, 2001.

FEEMA - Contaminação pelo HCH na Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ: Avaliação do problema e alternativas de solução -Tércio M.P. de Campos - PUC-RJ, set. 1999.

FENT, K. 1995 Endocrinically Active Chemicals in the Environment - state of art Berlin - Deutschland - Umweltbundesamt UBA 3/96.

FERNANDEZ, M. A., ALONSO, C., GONZALEZ, M. J., HERNANDEZ, L. M.. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of Ebro River (Spain). Chemosphere v.38 n1, p.33-43, 1999.

FOLHA DE SÃO PAULO Jornal, Cotidiano C5, 27 de abril de2003.

FROESE, K .L., VERBRUGGE, D. A, SNYDER, S. A., TILTON, F., TUCHMAN, M., OSTASZEWSKI, A., GIESY, J. P. PCBs in the Detroit river water column. J.Great Lakes Res. V.23 , n 4, p.440-449. Internat. Assoc. Great Lakes Res., 1997.

GAO, J. P., MAGUHN, J., SPITZAUER, P., KETTRUP, A. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Pore Water and Sediment of a Small Aquatic Ecosystem. Intern. J. Environ. Anal. Chem., v.69, n.3, p. 227-242 , 1998.

GRAY, L. E., KEMPPAINEN, J. A., WILSON, E. M. Persistent DDT metabolite p,p'-DDE is a potent androgen receptor antagonist. Nature n.275, p.581-585, 1995.

GREENPEACE Internacional Homepage - <http://www.greenpeace.org/~toxics.html>

GUAZZELLI, M. R., CAMARGO FILHO, M. C., BRESSAN, H. Avaliação dos efeitos das regras operacionais do Tietê Alto na Billings, em Pirapora do Bom Jesus, no Tietê Médio-Superior e na Baixada Santista. São Paulo (BR), CETESB, p.66, 1992.

GÜLDEN, M., TURAN, A. , SEIBERT, H. Endocrinically active chemicals and their occurrence in surface water - Berlin - Deutschland- Umweltbundesamt Texte 66/98, 1998.

GULDEN, M. Endocrinically active chemicals and their occurrence in surface waters, UBA(Umweltbundesamt)-FB 97-068, Research report 102 04 279, 1998.

HALLING-SORENSEN, B., NORS-NIELSEN, S., LANZKY, P.F., INGERSLEV, F., HOLTEN-LUTZHOFT, H. C., JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. Chemosphere, n.36, p.357-393, 1998.

HENNION, M.-C., CAU-DIT-COUMES, C. , PICHON, V. Trace Analysis of Polar Organic pollutants in aqueous samples tools for the rapid prediction and optimisation of the solid-phase extraction parameters Journal of Chromatography A, v.823, p.147-161, 1998.

HIRSCH, R.,TERNES,T., HABERER, K., MEHLICH, A., BALLWANZ, F., KRATZ, K. L. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry - Journal of Chromatography A, v.815, p.213-223, 1998.

HONG, H., CHEN, W., XU, L., WANG, X., ZHANG, L. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl river estuary Mar.Poll.bull. v. 39, n1-12, p.376-382, 1999.

HUTT, A. J., CALDWELL, J. J. Pharm. Pharmacol. v.35. p.693-704, 1983.

IATROPOLUS, M. J. Morphological effects of HCB in female rhesus monkeys. Tox. Appl. Pharmacol., v.37, p.433-444, 1976.

INGERSOLL, C. G., MACDONALD, D. D., WANG N., CRANE, J. L. , FIELD L. J., HAVERLAND, P. S., KEMBLE, N. E., LINSKOOG, R. A., SEVERN C., SMORONG, D. E. Predictions of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines .Arch. Environ. Com. Tox., v.41,n.1, p.8-21, 2001.

International Workshop on "Environmental Endocrine-Disrupting Chemicals: Neural, Endocrine and Behavioral Effects USEPA-sponsored workshop, 1997. Washington D.C., EUA.

ISA - Instituto Sócio-Ambiental - Avaliação e Identificação de áreas e ações prioritárias para a conservação, recuperação e uso sustentável da Bacia hidrográfica da Billings como manancial de abastecimento de água para a RMSP - seminário Billings, 2002(www.socioambiental.org)

JAEGER, J. W., CARLSON, H. I. Pesticide, fertilizer mixes linked to range of health problems - Health & Environment, 1999 in <http://www.pmca.net/endodisr.htm>

JANSEN, H. T., COOKE, P. S., PORCELLI, J., LIUT, C., HANSEN, L. G. Estrogenic antiestrogenic actions of PCBs in the female rat: in vitro and in vivo studies. *Reprod.Toxicol.* v.7, p.237-248, 1993.

JORGENSEN, S. E., HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. *Chemosphere* 40 (2000), 691-699.

KALAJZIC, T., BIANCHI, M., MUNTAU, H., KETRUPP, A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of an Italian drinking water reservoir *Chemosphere* v.36, n7, p.1615-1625, 1998.

KAVLOCK, R. J. Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the USEPA. *Environ. Health Perspect.* v 104, n4, p.715-740, 1996.

KELCE, W. C. R., STONE, C. R., LAWS, S. C. Statistisches Bundesamt. Fachserie 4, Reihe 3.1 Produktion im produzierten der Gewerbe, p.119, 1995.

KIMBROUGH, R., LINDER, R. E., GAINES, T. B. -Morphological changes in livers of rats fed polychlorinated biphenyls. *Arch. Environm. Hlth* v.25, p.354-364, 1972.

KIME, D. E. The effects of pollution on reproduction in fish. *Revs. Fish. Biol. Fisheries* v.5, p.52-96, 1995.

KLEEMEYER, H.; LUTTER, S.; SCHARRER, S. Endocrinically Active Chemicals in the Environment World Wildlife Fund Berlin-Deutschland- Umweltbundesamt UBA 3/96, 1995.

KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M. , ZAUGG, S. D., BARBER, L. B., BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, p. 1202-1211, 2002.

KUSSAMA, A. C. , ROCHA, A. A. Interligação Braço do Rio Taquacetuba, na Billings, com o Reservatório do Guarapiranga: alternativas de produção e riscos à saúde pública. *Engenharia*, Revista do Instituto de Engenharia São Paulo, SP n 520, p.38-50, 1997.

LAMPARELLI, M. C. , KUHLMANN, M. L., CARVALHO, M. C. Avaliação do Complexo Billings: comunidades aquáticas, água e sedimento (out.92 a out.93) São Paulo (BR), CETESB, 1996. 146p.

LARA, W. H. , BARRETO, H. H. C. Resíduos de Pesticidas Clorados em Águas. Rev. Inst. Adolfo Lutz v.32, p.69-74, 1972.

LAW, R. J., BISCAYA, J. L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) - problems and progress in sampling, analysis and interpretation. Mar. Pollut. Bull. v.29, p. 235-241, 1994.

LIMA, A. L. C. Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs). Estudo de caso: Baía de Guanabara. 1996. 106p. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

LONGNECKER, M. P., KLEBANOFF, M. A., ZHOU, H., BROCK, J. W. Association between maternal serum concentration of the DDT metabolite DDE and preterm and small for gestational-age babies at birth. The Lancet, v.358, p.110-114, 2001.

MACHADO, J. C.V. M. Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos. Salvador.1996. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia.

MARTINS, M. C. Mortandade de peixes no estado de São Paulo: relatório anual 1994. São Paulo (BR), CETESB, 1996, 59p.

MASKAOUI, K., HONG, H., ZHANG, Z., CHEN,W., ZHOU, J. Chinese Journal of Oceanology and Limnology v. 19, n 1, p.73-80, 2001.

MATOS, M. A. C., WEBER, R. R. Estudos dos níveis de contaminação por pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em sedimento marinho do complexo estuarino-lagunar de Cananéia (SP). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas. MG. Livro de resumos, v.3, AB-013.

MATOS, M. A. C. , WEBER, R. R. Estudos dos níveis de contaminação por pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em sedimento marinho do Estuário e Baía de Santos, São Paulo In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24, 2001, Poços de Caldas. MG. Livro de resumos AB-050.

MEAKINS, N.C. BUBB, J.L., LESTER, J.N. The fate and behaviour of organic micropollutants during wastewater treatment processes: a review. *Int.J.Environ. Pollut.*, v.4, p.27-58, 1994.

MEHARG, A. A., WRIGHT, J. , OSBORN, D. The frequency of Environmental Quality Standard (EQS) exceedance for chlorinated organic pollutants in rivers of Humber catchments. *Scien.Tot. Environm.* 210/211 (1998) 219-228.

MEDEIROS, P. M. Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos. São Paulo 2000.102p. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo.

METCALFE, T. L., METCALFE, C. D., BENNETT, E. R., HAFFNER, D. Distribution of Toxic Organic Contaminants in Water and Sediments in the Detroit River. *J. Great Lakes Res.* V.26 ,n1, p.55-64 *Internat. Assoc. Great Lakes Res.*, 2000.

MICHOR, G., CARRON, J., BRUCE, S., CANCELLA, D. A. Analysis of 23 polynuclear aromatic hydrocarbons from natural water at the sub-ng/l level using solid-phase disk extraction and mass-selective detection. *Journal of Chromatography A*, n.732, p.85-99, 1996.

MILLER, J.W. Pathologic changes in animals exposed to a commercial chlorinated biphenyl. *Publ. Hth. Resp.* v.59, p.1085-1093, 1944.

MONTONE, R.C. Hidrocarbonetos clorados no litoral do Estado de São Paulo, 1987. 102p. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo.

MONTONE, R.C. Determinação de Bifenilos Policlorados (PCBs) no Ambiente Antártico Marinho. São Paulo, 1995. 98p. Tese de Doutorado. Instituto de Química.- Universidade de São Paulo.

MOORE, J. W. , RAMAMOORTHY, S. Organic Chemicals in Natural Waters -Applied Monitoring and Impact Assessment. Springer-Verlag, Berlin 1994, 288p.

MORANT, J., RUPPANNER, H. *Arzneimittelkompendium - Documed*, 1994.

MOZETO, A., PATELLA, E. Como avaliar a qualidade da água de mananciais. *Ciência Hoje* v.22, p. 127, 1997.

MURPHY, T. P., LAWSON, A., KUMAGAI, M., BABIN, J. Review of emerging issues in sediment treatment. *Aquatic Ecosystem Health and Management* v.2, p.419-434, 1999.

MYERS, J. P. Disrupting Life's Messages in UNEP <http://www.ourplanet.com>, 2002

NISHIGIMA, F.N., WEBER, R.R., BÍCEGO, M.C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 2001

NOGUEIRA, D. P. Policloretos de Bifenila: um problema de saúde pública. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, p.56-61. 1980

PEAKALL, D. B., LINCER, J. L., BLOON, S. E. Embryonic mortality and chromosomal alterations caused by Aroclor 1254 in ring doves *Environm. Perspect.*v.1,p.103-104, 1972

PEREIRA, W.E., HOSTETTLER, F.D., RAPPP, J.B. Distribution and fate of chlorinated insecticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California. *Marine Environmental Research* v.40, p.299-314, 1996.

PESSÔA NETO, A. R. Estudo geoquímico em sedimentos do trecho oceânico do Atlântico de Salvador (BA) ao Cabo de São Tomé (RJ), Salvador 2000. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências - Universidade Federal da Bahia.

PLUTA, H-J. Endocrine effects of environmental chemicals on fish -current investigation IN: *Endocrinally Active Chemicals in the Environment*, Berlin-Deutschland- Umweltbundesamt- UBA 3/96, 1995.

RAM, N. M. , CALABRESE, E. J., CHRISTMAN, R. F. *Organic Carcinogens in Drinking Water: Detection, Treatment and Risk Assessment-* Wiley, John & Sons Incorporated, 216p, 1980.

READMAN, J.W., MANTOURA, R.F.C, RHEAD, M.M. A record of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the Tamar estuary,UK:evidence for non-equilibrium behaviour of PAH. *The Science of the Total Environment* 66: 73-94, 1987.

REIJNDERS, P. Impairment of immune function in harbour seals (*phoca vitulina*) feeding on fish from polluted waters. *Ambio* v.23, p.155-159, 1994.

RICCI, E. D., HUBERT, W.A, RICHARD, J. J. Organochlorine residues in sediment cores of a midwestern reservoir. *J. Environ. Qual.* v. 12, n 3, p.418-421, 1993.

RICHARDSON, S.D. Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Currents Issues. *Anal. Chem.*, v.74, p.2719-2742, 2002.

RIWA Xeno-oestrogenen en drinkwater. Annex 14: Towards the establishment of a priority list of substances related to endocrine disruption. EU, 1998.

ROCHA, A. A. A. Ecologia, os aspectos sanitários e de saúde pública da represa Billings na região metropolitana de São Paulo, uma contribuição à sua recuperação. São Paulo, 1984 131p. Tese de Livre-docência Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo.

SACHER, F., LANGE, F.T., BRAUCH, H-J., BLANKENHORN, I. Pharmaceuticals in groundwaters - analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromatograph A*, v.938, p.199-210, 2001.

SAFE, S. Dietary and environmental estrogens and antiestrogens and their possible role in human disease. *Environ.Sci.Pollut.Res.v.1*, p.29-33, 1994.

SALIOT, A. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Mar.Chem.*, v.42, p.127-143, 1993.

SANTOS FILHO, E. Concentrações sanguíneas de metais pesados e praguicidas organoclorados em crianças de 1 a 10 anos. *Revista de Saúde Pública*, v.27, n.1, n.p. 1993.

SANTSCHI, P. H., PRESLEY, B. J., WADE, T. L., GARCIA-ROMERO, B., BASKARAN, M. 2001. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Mar. Environm. Research* v.52, p.51-79, 2001.

SCHÄFER, W., ZAHRADNIK, H.P.- Endocrine disruptors and the human female reproductive system in : *Endocrinically Active Chemicals in the Environment* Berlin-Deutschland- Umweltbundesamt UBA 3/96

SCHELLBACH, P. E.; VEEN, W. V. Dredging up toxic sediments. Civil Engineering. March 1997. USA.

SEDLAK, D. Challenges associated with quantification of trace concentration of pharmaceuticals in a complex matrix In: Proc. Workshop on Endocrine Disruptors and Pharmaceutically Active Chemicals in Drinking Water sponsored by AWWA Res. Fund. www.cheec.uiowa.edu/awwarf/2000.

SILVA, D. A. M., 2003. Avaliação detalhada da contaminação por hidrocarbonetos em pontos críticos do Canal de São Sebastião, São Paulo. Relatório Científico de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 122pp.

SIMPSON, C. D., MOSI, A. A., CULLEN, W. R. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada. SciTot Environm v.181, p. 265-287, 1996.

SMITH, A. G. Wasting induced in hamsters by hexachlorobenzene. Arch.Toxicol.,v. 60, p.343-349, 1987.

SINGH, H., SINGH, T. P. Effects of Parathion and Aldrin on survival, 32P-uptake and gonodotrophic potency in a freshwater catfish, *Heteropneustes fossilis*(Bloch). Endokrinologie, v.77, n 2, p.173-178, 1981.

SINGH, H., SINGH, T. P. Effects of some pesticides on hypothalamo-ovarian axis in the freshwater catfish, *Heteropneustes fossilis*(Bloch).Environmental Pollution(A) v.27, p.283-288, 1982.

STEGER, U. Chemie und Umwelt. Das Beispiel der chlorchemischen Verbindungen, Berlin, 1991.

STEPHENSON, A., LABUNSKA, I., STRINGER, R. Análise de sedimentos fluviais coletados a montante e a jusante da indústria química Solvay-Indupa, Rio Grande da Serra, São Paulo, Brasil. Nota Técnica GLR 09/98 - Universidade de Exeter, Reino Unido. Greenpeace., 1998.

STUMM, W., MORGAN, J. J. Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters -3 ed. John Wiley & sons, 1996, 1022p.

STUMPF, M., TERNES, T., WILKEN, R.-D., RODRIGUES, S. V., BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil The Sci Tot Environm , v.225, p.135-141, 1999.

SWACKHAMER, D. L. Chlorinated organic micropollutants - issues in environmental science and technology.v.6, R.E. Hester & R.M. Harrison ed. 1996.

TANIGUCHI, S. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro. 2001,160 p. Tese de Doutorado. Instituto de Química.- Universidade de São Paulo.

TERNES,T. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers Wat. Res. v..32, n.11 , p.3245-3260, 1998.

TERNES,T., HIRSCH, R. Occurrence and Behaviour of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment Environ. Sci. Technol. v 34, n 13 p.2741-2748 , 2000.

TOMCZAK, S., BAUMANN, K., LEHNERT, G. Occupational exposure to hexachlorobenzene. Sex hormone alterations in HCH exposed workers. Int.Occup.Environ Health v.48, p.283-287 ,1981.

TRUSSEL, R. R. Endocrine Disruptors and the Water Industry. Am. Water Works Assoc. v.93, n 2, p.58-65, 2001.

TUNDISI, J. G. Ambiente, Represas e Barragens . Ciência Hoje v.5 p. 27:48, 1986.

TURNBULL, A. Chlorinated organic micropollutants - issues in environmental science and technology. v.6, R.E.Hester & R.M.Harrison ed.1996.

UNEP- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME Reference Methods for Marine Pollution Studies n.14, Rev.1, 1986

VALLETE-SILVER, N. J. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination in estuarine and coastal sediments.Estuaries, v.16, n 3B, p. 577-588, 1993.

VOS, J. G. Toxicology of PCBs for mammals and birds. Environm. Perspect. v.1, p.105-117, 1972.

VOM SAAL, F. S. MONTANO, M. M. Chemically induced alteration in sexual and functional development: the wildlife/human connection. *Advances In: Modern Toxicology* v.XXI, Princeton Scientific Publishing, New Jersey p.17-84, 1992.

World Health Organisation Water (WHO) Series -105. Water, Sanitation and Health Chorus, L.; Ringelband, U. ;Schlag, G., Schmoll, O. 1998, 440p.

ZANARDI, E. Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na plataforma interna adjacente - influência do derrame de maio de 1994. São Paulo. 1996, 112p. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo.

ZHOU, J. L., FILEMAN, T. W., EVANS, S. Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediments of Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin* 36,p. 587-597, 1998.

ANEXOS

ANEXO 1 - Bula do anti-hipertensivo Atenolol

repouso como exercício; pela inibição de taquicardia induzida por isoproterenol; e pela redução na taquicardia ortostática reflexa. O mecanismo através do qual o atenolol aumenta a sobrevida de pacientes com suspeita e/ou confirmado infarto agudo do miocárdio ainda não é conhecido. O atenolol, em adição aos seus efeitos na sobrevida, demonstrou outros benefícios inclusive redução na contratilidade e frequência dos batimentos ventriculares prematuros, diminuição das dores torácicas (angina) e também, da elevação enzimática.

A resposta terapêutica da população negra ao atenolol pode ser menor em relação às outras etnias.

No ser humano, a absorção de uma dose oral é rápida e parcial.

Assim, cerca de 50% são absorvidos pelo trato gastrointestinal e o restante é excretado inalterado pelas fezes. Os picos de concentração plasmática são alcançados entre 2 e 4 horas após a ingestão e seus efeitos terapêuticos persistem por 24 horas com doses de 50 ou 100mg de atenolol. Isto permite posologia de dose única diária na maioria dos pacientes. No entanto, como todos os betabloqueadores, o efeito anti-hipertensivo parece não ter relação com os níveis plasmáticos do atenolol. O atenolol sofre pequena ou mesmo nenhuma metabolização hepática e a porção absorvida é eliminada primariamente por excreção renal. O atenolol possui baixa ligação com as proteínas plasmáticas (cerca de 6 a 16%). O perfil cinético resulta em níveis plasmáticos relativamente consistentes com pequena variabilidade. A meia-vida plasmática é de aproximadamente 6 a 7 horas, não havendo mudança do perfil cinético da droga após administração crônica. Esta meia-vida pode elevar-se na presença de comprometimento renal grave, uma vez que os rins são a principal via de eliminação. O atenolol tem baixa penetração nos tecidos devido sua pequena solubilidade lipídica, sendo baixa também sua concentração no cérebro.

Indicações: ***Ablok®*** está indicado para o controle da hipertensão arterial, da angina pectoris e de arritmias cardíacas, e também no tratamento do infarto recente do miocárdio. Na profilaxia da enxaqueca.

Contra-indicações: ***Em pacientes com choque cardiogênico; pacientes com bloqueio cardíaco de 2º ou 3º grau; bradicardia; hipotensão; insuficiência cardíaca descompensada e hipersensibilidade aos componentes da fórmula.***

Precauções e Advertências: **Gerais** - Cuidados especiais devem ser tomados com pacientes cuja reserva cardíaca esteja diminuída. Os betabloqueadores não devem ser administrados a pacientes com insuficiência cardíaca descompensada. No entanto, podem ser utilizados cuidadosamente após compensação da insuficiência.

Se durante o tratamento com atenolol surgir insuficiência cardíaca congestiva, o produto deve ser temporariamente suspenso até que a insuficiência cardíaca tenha sido controlada.

O atenolol, isoladamente, não é utilizado para o tratamento da angina vasoespástica, pois ele pode exacerbar os sintomas. Entretanto, pode ser administrado em associação com nitratos e/ou antagonistas do cálcio com resultados favoráveis.

ANEXO 2 - Padrões de pesticidas organoclorados e PCBs (GC/ECD)

ANEXO 3 - Branco do método de água

ANEXO 5 - Branco spike - Adição de padrões de pesticidas e PCBs

OBS: Falta Anexo 4

ANEXO 6 - Amostra de Água coletada em 1999

ANEXO 7 - Screening de amostras de água

ANEXO 8 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - água (GC/MS)

IK: W4033ALJ

ANEXO 9 - Branco spike - adiço de padres de pesticidas e PCBs - Mtodo para sedimento (GC/ECD)

ANEXO 10 - Sedimento de Referência Certificado (GC/ECD)

ANEXO 11 - Screening de água coletada no Bororé

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\T\S40\GLEBYW1 = water 1 in depth

Abundance [8269] 163 targets (·), 167 components (·)

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\TST40\GL\EBYGF2 = glass filter / 3h in Etac 10ml

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\NTS40\GLEBY\GFW2

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\T540\GLEBY\GFW2

GC/MS Analysis - Data:D:\AMD\IS32\ITS40\GLEBY\GFW2

ANEXO 12 - Screening da primeira fração de água intersticial

Abundance [65798] 551 targets (↑), 551 components (↓)

100

75

50

25

0

TIC

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\MTS40\GLEBYVP1W1

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\NTS40\GLEBY\PIW1

GC/MS Analysis - Data:D:\AMD\IS322\ITS40\GLERYVP1W1

Abundance [65798] 551 targets ( ), 551 components ( )

18

13.5

9

4.5

Time: 0

TIC

Abundance [65798] 551 targets (-), 551 components (-)

20.7

TIC

15.5

10.3

5.2

0

Time: 25.17 25.51 25.87 26.22 26.57 26.92 27.27 27.62 27.97 28.32 28.67 29.02 29.36 29.71 30.07

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\UTS40\GLEBYPIW1

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\TTS40\GLEBY\PIW1

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\NTS40\GLEBY\PIW1

Abundance [65798] 551 targets (·), 551 components (→)

0.18

11

TIC

0.138

0.097

0.055

0.013
Time:

46.82 47.03 47.25 47.47 47.68 47.90 48.12 48.33 48.55 48.77 48.98 49.20 49.42 49.63 49.85

ANEXO 13 - Screening da segunda fração de água intersticial

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\MTS40\GLEBYPIW2 = pore water / layer 2

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\TTS40\G1EBVPIW2

Abundance (6191) 269 targets (-), 275 components (-)

35.2

26.4

17.6

8.8

Time: 21.21 21.83 22.45 23.06 23.68 24.30 24.91 25.53 26.15 26.76 27.38 28.00 28.62 29.23 29.85 30.47

TIC

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\UTS40\GLEBY\PIW2

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS322\TTS40\GLEBYVP1W2

Abundance [6191] 269 targets (↑), 275 components (→)

7.3

TIC

ANEXO 14 - Screening da terceira fração de água intersticial

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\TSTS40\GLERYPIW3 = pore water / Layer 3

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS322\TS40\GLEBYVP1W3

Abundance [2864] 334 targets ( ), 337 components ( )

26.1

TIC

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\UTS40\GLEBY\PIW3

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS322\TS40\GLEBYPIW3

ANEXO 15 - Screening da quarta fração de água intersticial

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\NTS40GLEBY\PIW4 = pore water / layer 4

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS322\TS40\GLEBY\PIW4

Abundance [8358] 388 targets (✓), 396 components (✓)
65.5

TIC

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\NITS40GLEBY\PIW4

Abundance [8358] 388 targets (1), 396 components (7)

TIC

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\VT\TS40\GLEBY\PIW4

Abundance [8358] 388 targets ( ), 396 components ( )

5.5

4.1

2.7

1.4

TIC

Time: 39.75 40.42 41.10 41.77 42.45 43.12 43.80 44.48 45.17 45.85 46.52 47.20 47.86 48.53 49.22 49.90

ANEXO 16 - Screening da décima fração de água intersticial

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\NTS40GLEBY\PIW10 = pore water / layer 10

Abundance [4887] 289 targets (✓), 291 components (✓)

TIC

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\TTS40\GLEBYVP1W10

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\ITS40\GLEBY\PIW10

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\ITS40\GLEBYPIW10

Abundance [4887] 289 targets (→), 291 components (→)

6.3

± 0.1

TIC

GC/MS Analysis - Data:D:\AMDIS32\UTS40\GLEBY\PIW10

Anexo 17 - Concentração de Pesticidas Organoclorados e PCBs em amostras de água

Local	Julho 1999	Novembro 1999	Maio 2000	Janeiro 2001
PEDREIRA				
HCB	0.03	0.02	0.5	0.9
HCHs	0.03	0.01	0.04	0.08
Aldrin	nd	nd	nd	nd
Clordanas	0.01	0.2	0.05	nd
DDTs	0.02	0.01	0.03	0.02
PCBs	0.12	0.14	0.31	0.42
BORORÉ				
HCB	nd	0.01	0.02	0.01
HCHs	nd	nd	nd	nd
Aldrin	nd	nd	nd	nd
Clordanas	0.01	0.04	0.05	nd
DDTs	nd	0.01	nd	0.02
PCBs	0.13	0.29	0.14	0.22
TAQUACETUBA				
HCB	nd	nd	nd	nd
HCHs	0.2	0.5	0.2	nd
Aldrin	nd	nd	nd	nd
Clordanas	0.05	0.01	0.05	0.02
DDTs	nd	0.01	0.01	nd
PCBs	0.3	0.4	0.1	0.2
RIO GRANDE				
HCB	nd	nd	0.3	nd
HCHs	0.02	0.05	0.02	0.01
Aldrin	nd	nd	nd	nd
Clordanas	0.09	0.01	0.01	0.02
DDTs	nd	nd	nd	nd
PCBs	0.08	0.14	0.13	0.28

ANEXO 18 - Concentrações de PAHs total em água ($\mu\text{g.l}^{-1}$) das amostras coletadas em Julho/Novembro 1999, Maio 2000 e Janeiro 2001.

PAHs total				
Local	Julho1999	Novembro 1999	Maio 2000	Janeiro 2001
Pedreira	1,4	3,1	4,5	2,7
Bororé	1,1	n.a	5,6	1,5
Taquacetuba	0,9	2,4	1,2	1,9
Pedra Branca	n.a	1,6	0,4	1,7
Rio Grande	n.a	n.a	0,5	0,7