

sisippa 89

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTEGRATED APPROACHES
TO WATER POLLUTION PROBLEMS

SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR DES SOLUTIONS INTÉGRÉES
POUR DES PROBLÈMES DE POLLUTION DE L'EAU

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE SOLUÇÕES INTEGRADAS
PARA PROBLEMAS DE POLUIÇÃO DA ÁGUA

FACTORES REGULADORES DAS VARIAÇÕES DE PCB E DDT NO ESTUÁRIO SUPERIOR DO SADO.

FACTORS CONTROLLING PCBs AND DDT VARIATIONS IN THE UPPER SADO ESTUARY.

Ana Maria FERREIRA⁽¹⁾; Odete Gil CASTRO⁽¹⁾; Carlos VALE⁽¹⁾

RESUMO

Realizaram-se no Rio e no estuário superior do Sado, 300 amostragens de sedimentos em suspensão; as amostras foram colhidas em baixa-mar e preia-mar de maré viva, entre Novembro de 1987 e Novembro de 1988. A distribuição longitudinal dos resíduos de DDT caracterizou-se por um decréscimo para juzante. Os teores foram normalmente inferiores a 5 ng.g^{-1} excepto no Inverno que atingiram valores superiores a 60 ng.g^{-1} . Para os PCB registou-se sempre um mínimo ($< 5 \text{ ng.g}^{-1}$) na zona de turbidez máxima, tendo fora desta zona sido encontrados valores superiores a 40 ng.g^{-1} .

A distribuição do DDT no Canal de Alcácer parece ser fortemente controlada pelo regime hidrológico do rio, enquanto que, a dos PCB é essencialmente regulada pela dinâmica dos sedimentos em suspensão e eventualmente pela redistribuição no interior da zona de turbidez máxima.

Palavras-chave: PCB, DDT, sedimentos em suspensão, Sado

ABSTRACT

Three hundred suspended sediment samples were collected in the Sado River Estuary. Samples were collected at low- and high-tide of spring tide, between November 1987 and November 1988. Longitudinal distribution of DDT residues was characterized by a seaward decrease. Levels were lower than 5 ng.g^{-1} , except in winter when values higher than 60 ng.g^{-1} were found. For PCBs, a minimum ($< 5 \text{ ng.g}^{-1}$) centered in the turbidity maximum zone was recorded over the study year. In the upper estuary values higher than 40 ng.g^{-1} were found.

The distribution of DDT in the Alcacer Channel seems to be controlled by the river regimen, while PCB distribution is strongly influenced by the suspended sediment dynamic and presumably by a remobilization mechanism within the turbidity maximum.

Key words: PCB, DDT, suspended sediment, Sado

⁽¹⁾ Instituto Nacional de Investigação das Pescas, Av. Brasília 1400, Lisboa, Portugal

INTRODUÇÃO

Os organoclorados são compostos sintéticos que têm sido utilizados em todo o mundo e, dada a sua persistência permanecem largamente espalhados no ambiente (TANABE e TATSUKAWA, 1983; BOON e DUINKER, 1986). Os bifenilos policlorados (PCB) eram, até há alguns anos, utilizados como componentes de plastificantes, tintas, fluidos hidráulicos e condensadores. A contaminação crescente do ambiente aquático por estes compostos levou à adopção de medidas restritivas e os PCB passaram unicamente a ser usados em sistemas fechados, como sejam transformadores eléctricos (CHEVREUIL *et al.*, 1987). O DDT foi muito utilizado na agricultura como insecticida até à década de 70 (em Portugal até 1973), a partir da qual foi proibida a sua utilização em quase todo o mundo.

A entrada destes poluentes para os estuários faz-se através das suas margens, dos rios (descargas de efluentes industriais e urbanos, e lixiviamento e erosão dos solos) e da deposição atmosférica (BATES *et al.*, 1983; LARSSON *et al.*, 1987). Os organoclorados têm um carácter hidrofóbico acentuado pelo que, no compartimento abiótico, se encontram fortemente associados às fases particuladas (DUURSMA *et al.*, 1986). A adsorção/absorção às partículas depende da solubilidade destes compostos e da concentração, tamanho (DUINKER, 1986) e conteúdo orgânico das partículas em suspensão (WOOD *et al.*, 1987; DELBEKE *et al.*, 1988).

O transporte e destino destes compostos nos estuários está, portanto fortemente associado ao movimento das partículas (OLSEN *et al.*, 1982). Dada a acumulação de sedimentos na zona superior dos estuários, estas zonas de turbidez máxima (POSTMA, 1967) constituem locais de retenção temporária para os organoclorados introduzidos no estuário através do rio. Neste trabalho estudou-se a variação sazonal dos resíduos de DDT e PCB nos sedimentos em suspensão que formam a zona de turbidez do estuário do Sado. As distribuições longitudinais obtidas foram diferentes para estes dois grupos de compostos, reflectindo diferentes inputs e provavelmente comportamentos distintos na interface rio-estuário.

MATERIAL E MÉTODOS

Entre Novembro de 1987 e Novembro de 1988 colheram-se mensalmente amostras de água em quatro estações; uma no Rio Sado e as restantes no estuário superior, ao longo do Canal de Alcácer (Fig. 1). As amostras foram colhidas em baixa-mar e preia-mar de maré viva, à superfície e no fundo. Foram retiradas sub-amostras para determinação da salinidade e da concentração de sedimentos em suspensão (Nuclepore, 0.4µm). As amostras para a análise de organoclorados foram filtradas no laboratório sob pressão de azoto através de filtros de fibra de vidro Gelman A/E, previamente lavados com n-hexano e mantidos a 450°C durante 17h. Após esta operação os filtros foram secos a 40°C e congelados até análise. A matéria particulada foi extraída em Soxhlet, com n-hexano durante 16 horas, sendo em seguida os extractos purificados numa coluna de Florisil desactivada a 1%. Os PCB e pp'DDE (fracção 1) foram eluídos com n-hexano e pp' DDD e pp' DDT (fracção 2) com uma mistura de diclorometano/hexano (30/70, v/v).

Os organoclorados foram analisados num cromatógrafo Gas-Líquido Hewlett-Packard 5880 A usando uma coluna de 60 m de sílica fundida, DB5 (J & W), em temperatura programada e utilizando hélio como gas de arrasto. Para a identificação e quantificação do DDT utilizaram-se padrões da EPA e para os congéneres de PCB usou-se uma mistura de congéneres (PCB-1, IOC-Kiel). Estudaram-se os congéneres individuais identificados com os números: 18, 26, 44, 101, 151, 149, 118, 138, 187, 183, 128, 180, 170, 194, segundo a nomenclatura de BALLSCHMITER e ZELL (1980), que em coluna de 60 metros podem ser separados em picos únicos (DUINKER *et al.*, 1988).

Nos resultados, expressos em peso seco, designa-se por PCB a soma das concentrações de todos os componentes individuais quantificados e por DDT a soma de pp' DDE, pp' DDD e pp' DDT.

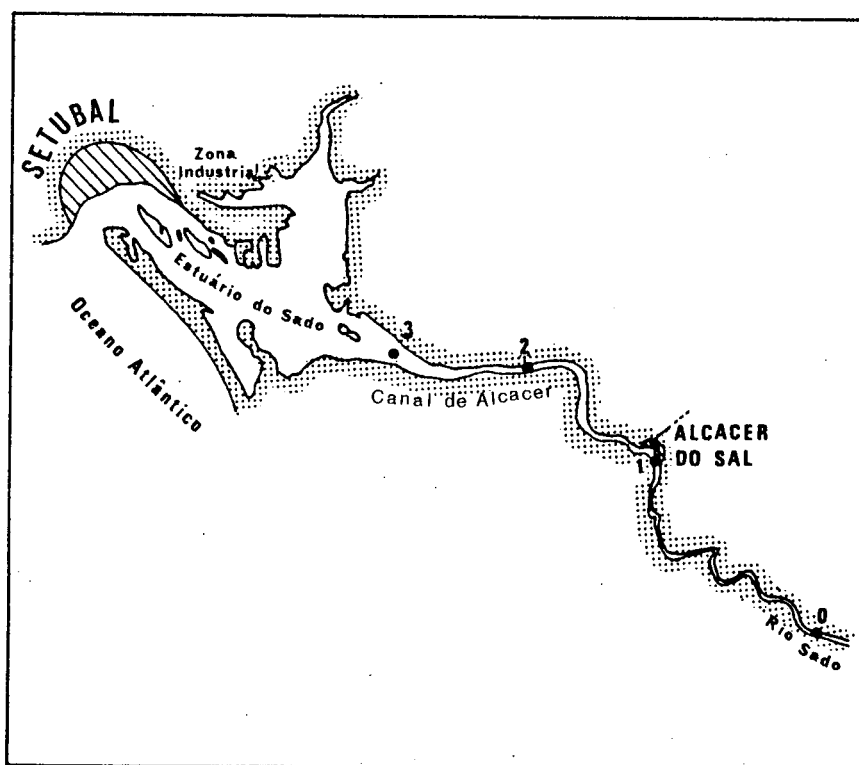


Fig. 1 - Localização das estações de amostragem (●) no Rio e estuário superior do Sado.

RESULTADOS

Os caudais médios diários do Rio Sado, registados entre 1 de Outubro de 1987 e 30 de Setembro de 1988, estão representados na Figura 2. Esta figura evidencia o contraste entre os caudais ocorridos no Inverno, que atingiram valores diários de $248 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e o resto do ano em que as descargas foram muito reduzidas, 1 a $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Os aumentos do débito ocasionaram uma diminuição da salinidade média, no Inverno, no Canal de Alcácer. Por exemplo, em Fevereiro, a isolinha dos 5‰ foi deslocada 25 Km para juzante com a vazante, enquanto que em período estival o deslocamento semidiurno não ultrapassou os 2 Km (Figura 3).

A Figura 4 mostra a variação mensal da distribuição longitudinal da concentração de sedimentos em suspensão no estuário superior do Sado, em baixa-mar de maré viva; é ainda apresentada a distribuição em preia-mar nos meses de Fevereiro e Junho. Em períodos de baixo caudal fluvial, os valores mais elevados foram encontrados na estação 1, correspondendo à zona limite da salinidade; em algumas campanhas, as concentrações atingiram $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em toda a coluna de água. Nos meses de Inverno, com o aumento da descarga fluvial, a zona de maior turbidez foi deslocada para juzante, centrando-se na estação 2, junto ao fundo, tendo-se observado valores superiores a $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Em preia-mar, a concentração dos sedimentos em suspensão diminuiu em todo o Canal, tendo os valores mais elevados sido registados em Fevereiro (entre 100 e $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). A zona de maior turbidez continuou a observar-se no extremo superior do estuário, embora com menor intensidade. Flutuações da concentração de sedimentos, entre a baixa-mar e preia-mar tem sido observado em outros estuários e atribuída à periódica resuspensão e sedimentação de partículas (ALLEN *et al*, 1980; VALE e SUNDBY, 1987). No Canal de Alcácer, estima-se que cerca de 2.5×10^5 toneladas de sedimento são resuspendidas, expandidas na coluna de água e sedimentadas ao longo de um ciclo semidiurno de maré viva.

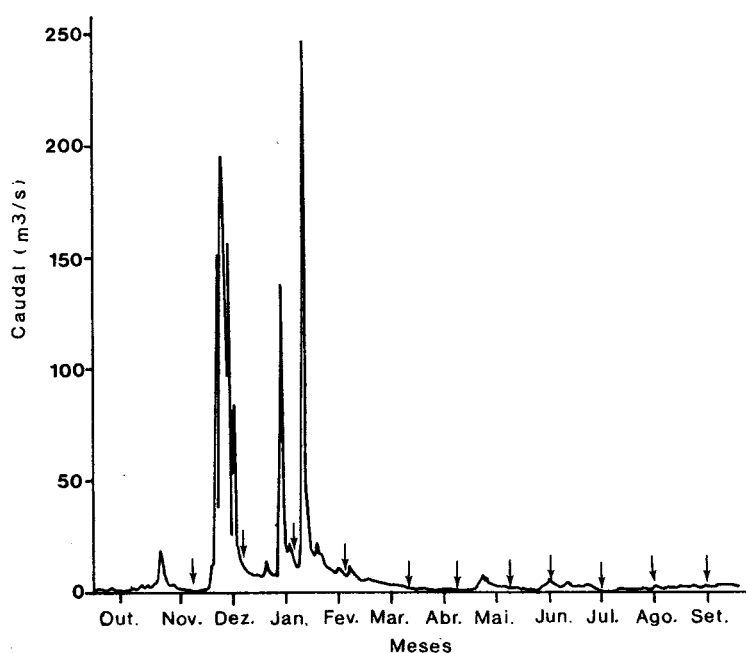


Fig. 2 - Caudais médios diários ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) do Rio Sado, de 1 de Outubro de 1987 a 30 de Setembro de 1988. As setas verticais (\downarrow) indicam os dias de amostragem.

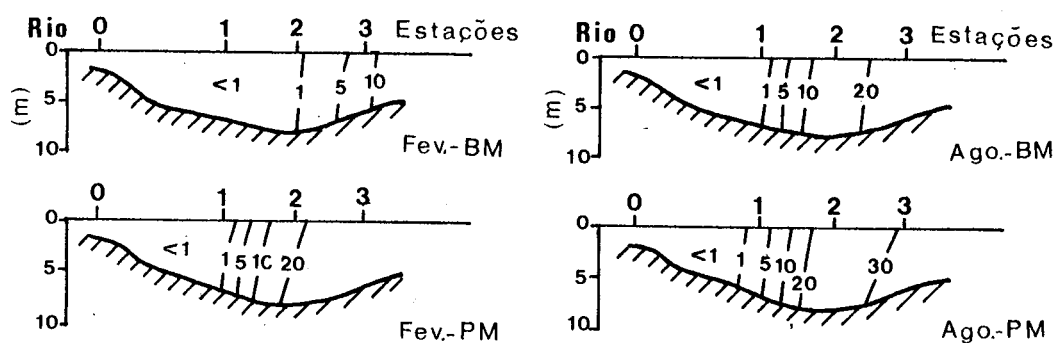


Fig. 3 - Distribuição da salinidade ($\%$) ao longo do Canal de Alcácer em baixa-mar (BM) e preia-mar (PM) de uma maré viva de Fevereiro e Agosto.

A Figura 5 mostra a variação mensal da distribuição longitudinal dos resíduos de DDT nas partículas fluviais e nos sedimentos mantidos em suspensão ao longo do Canal de Alcácer, em baixa-mar de maré viva; representa-se, também, a distribuição nos meses de Fevereiro e Junho, em preia-mar. A concentração de DDT nas partículas do Rio, ao longo do ano, foi inferior a $26 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ com excepção de Janeiro, em que os sedimentos (arrastados após o segundo aumento anual do caudal) apresentaram resíduos de $67 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ de DDT. No estuário superior obteve-se, em geral, o mesmo padrão de distribuição ao longo do ano: decréscimo para jusante dos resíduos de DDT nos sedimentos em suspensão. Este gradiente longitudinal foi observado quer em baixa-mar, quer em preia-mar. As concentrações variaram, no entanto, sazonalmente. Em Janeiro e Fevereiro, com o aumento da descarga fluvial, os resíduos variaram entre 12 e $87 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Em Janeiro observou-se um decréscimo longitudinal progressivo das concentrações, mas em Fevereiro os resíduos mais elevados já foram observados nas partículas à superfície no meio do Canal. A partir de Março e até Novembro, os sedimentos em suspensão apresentaram concentrações muito mais baixas, normalmente inferiores a 5

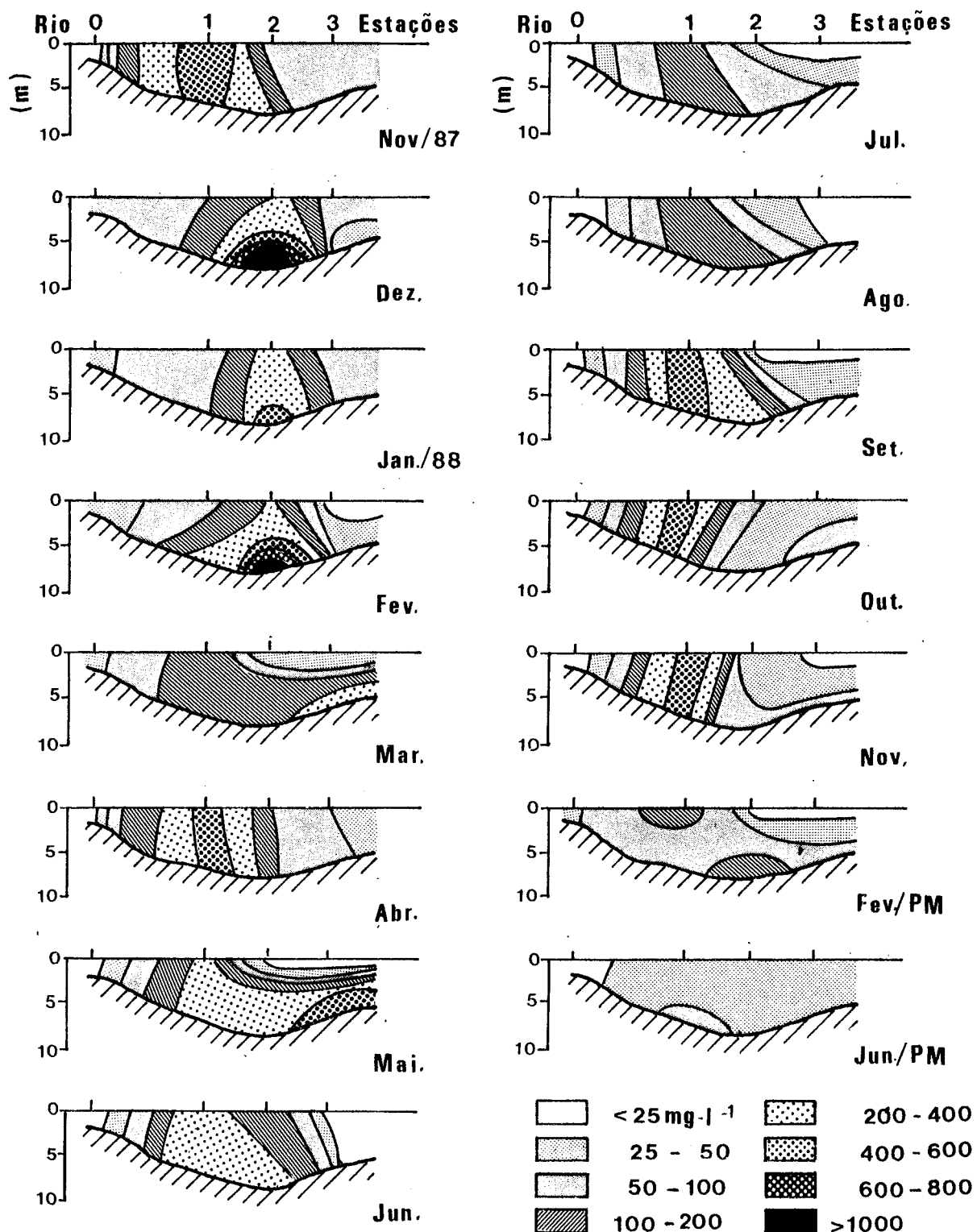


Fig. 4 - Distribuição mensal da concentração de sedimentos em suspensão (mg.l^{-1}) no Rio Sado e ao longo do Canal de Alcácer em baixa-mar de maré viva; distribuição em preia-mar (PM) nos meses de Fevereiro e Junho.

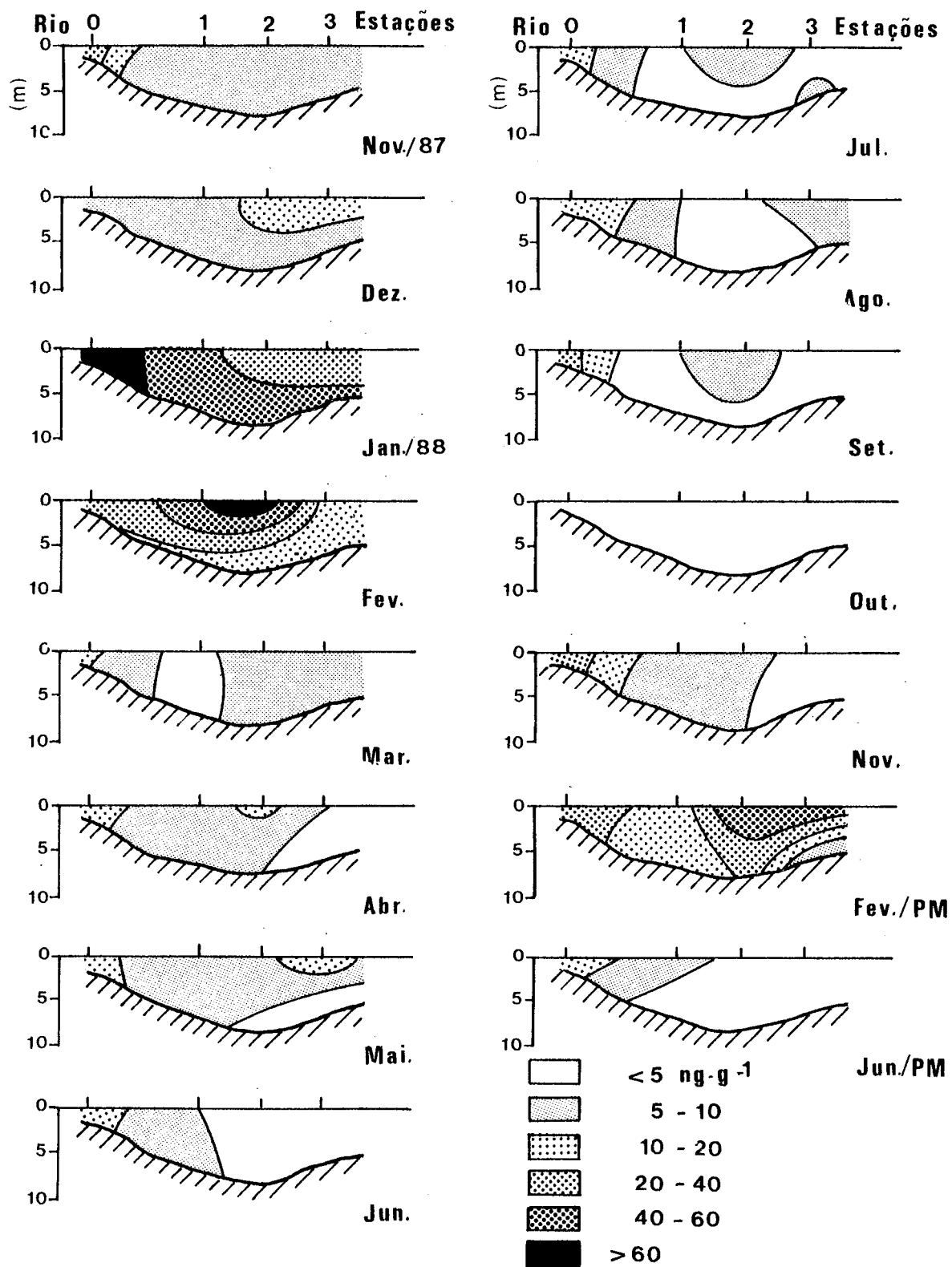


Fig. 5 - Distribuição mensal dos resíduos de DDT nos sedimentos em suspensão (ng.g^{-1}) no Rio Sado e ao longo do Canal de Alcácer em baixa-mar de maré viva; distribuição em preia-mar (PM) nos meses de Fevereiro e Junho.

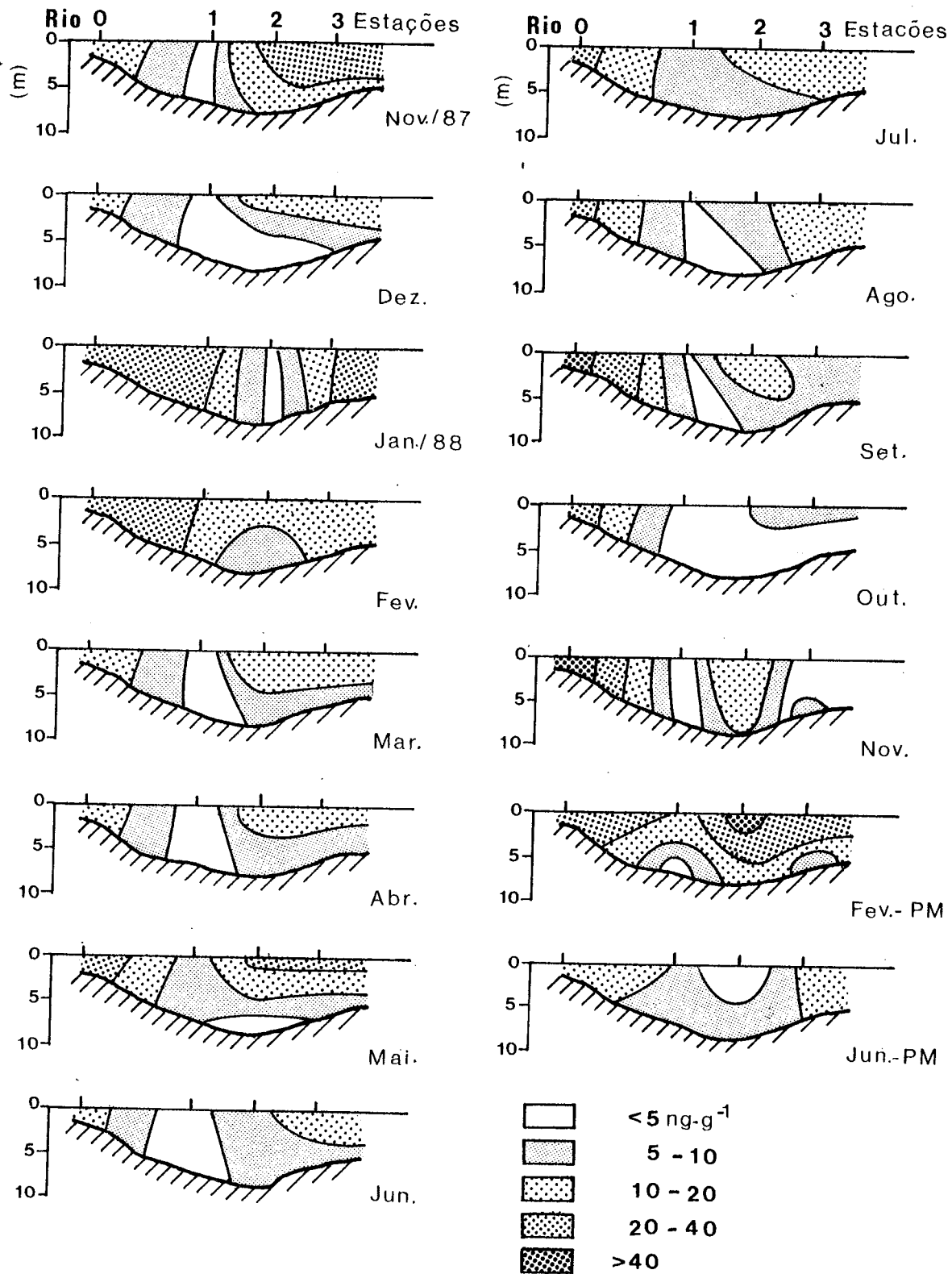


Fig. 6 - Distribuição mensal dos resíduos de PCB nos sedimentos em suspensão (ng.g^{-1}) no Rio Sado e ao longo do Canal de Alcácer em baixa-mar de maré viva; distribuição em preia-mar (PM) nos meses de Fevereiro e Junho.

ng.g^{-1} ; pontualmente registaram-se valores ligeiramente superiores a 10 ng.g^{-1} à superfície. Apesar da variação semidiurna da quantidade de material em suspensão, os resíduos de DDT foram semelhantes, em baixa-mar e preia-mar, quer em Fevereiro quando foram elevados, quer nos meses em que foram baixos.

Na Figura 6 é apresentada a variação mensal da distribuição da concentração de PCB nas partículas fluviais e nos sedimentos em suspensão no estuário superior, em baixa-mar de maré viva, assim como, nos meses de Fevereiro e Junho, em preia-mar. A concentração de PCB nas partículas fluviais variou, ao longo do ano, entre 8 e 58 ng.g^{-1} . Os valores mais elevados foram registados em Setembro e Novembro de 1988, tendo as partículas arrastadas por maiores caudais apresentado teores em PCB mais baixos (entre 11 e 29 ng.g^{-1}). Nos sedimentos em suspensão no estuário superior foram encontrados valores entre 3 e 74 ng.g^{-1} , sendo os resíduos mais elevados observados em preia-mar nas estações 2 e 3. Ao longo de todo o ano, observou-se, quer em baixa-mar, quer em preia-mar, o mesmo padrão de distribuição longitudinal: um mínimo dos níveis de PCB ($< 5 \text{ ng.g}^{-1}$ ou $< 10 \text{ ng.g}^{-1}$) na zona de maior turbidez. A montante e a jusante desta zona, foram sempre registados valores entre 10 e 20 ng.g^{-1} ; em preia-mar, por vezes atingiram-se valores superiores a 40 ng.g^{-1} . O mínimo situou-se, na maior parte do ano, na estação 1, excepto no Inverno que ocorreu na estação 2, dada a mudança do centro da zona de turbidez máxima. Ao longo de todo o ano registou-se, com a enchente, um deslocamento da isolinha dos 10 ng.g^{-1} para montante.

DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam uma distribuição diferente para o DDT e PCB na zona de turbidez do estuário superior do Sado.

O aumento acentuado dos níveis de DDT no estuário superior do Sado, unicamente após um intenso período de chuva, indica que estes compostos são introduzidos no estuário principalmente nesta época do ano. A ocorrência esporádica deste input deve-se à proibição desde há alguns anos, das aplicações de DDT em Portugal. A sua entrada no estuário está, por isso, associada à chuva e à erosão do solo agrícola. O DDT e seus metabolitos, uma vez introduzido num sistema aquático, são transportados em associação com as fases particuladas (PICER *et al.*, 1977; TANABE e TATSUKAWA, 1983). O aumento dos resíduos destes compostos no Canal de Alcácer no Inverno indica, portanto, a sua retenção no material que forma a zona de turbidez. A redução dos níveis em Março, mostra, por outro lado, que o tempo de residência nesta zona foi curto (cerca de 2 meses). Níveis de DDT nos sedimentos de fundo inferiores a 5 ng.g^{-1} foram encontrados, quer em amostras colhidas em 1987 (dados não publicados), quer em amostras mensais recolhidas em 1975/1976 (BARROS, 1979). Estes valores são idênticos aos registados nos sedimentos em suspensão, excepto no período das chuvas, sugerindo, portanto, que o DDT introduzido no estuário durante o Inverno, não é armazenado no fundo deste Canal. O DDT parece, por isso, ser expulso do estuário superior do Sado após uma retenção temporária na zona de turbidez.

Na Primavera e Verão foi gerada uma elevada quantidade de matéria orgânica particulada no estuário dado que os teores em carbono e clorofila a aumentaram de 1.4% para 5.8% e de $33 \mu\text{g.g}^{-1}$ para $860 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente (trabalho em preparação). Isto, contudo, não levou a um acréscimo na concentração de DDT. A manutenção destes resíduos na zona de turbidez pode resultar do facto de o aumento da fracção orgânica não ter sido suficientemente grande e/ou dos baixos níveis existentes no ambiente. Os sedimentos em suspensão no Canal contêm pois, uma concentração residual em DDT ligeiramente inferior a 5 ng.g^{-1} aumentando substancialmente no período das chuvas.

O padrão de distribuição longitudinal dos PCB no Canal de Alcácer foi muito diferente do DDT. À elevação de caudal no Inverno, não correspondeu, ao contrário do DDT, um aumento dos resíduos de PCB nas partículas fluviais. Daqui resulta que, o acréscimo de caudal sólido fluvial, não tenha originado um enriquecimento em PCB nas partículas do estuário. Ao longo do ano manteve-se, um mínimo de PCB na zona de turbidez máxima, o que significa, um empobrecimento constante, relativamente às partículas fluviais que chegam a esta zona e às partículas em suspensão a jusante. DUINKER (1986) mostrou que os PCB estão associados principalmente às partículas de reduzidas dimensões, e portanto, dado a

retenção das partículas maiores na zona de turbidez máxima, os resíduos de PCB tendem a ser mais baixos nos sedimentos em suspensão desta zona. Este tipo de fraccionamento poderá levar, no Sado, à passagem das partículas mais ricas através da zona de turbidez e, à retenção das maiores. No entanto, este mecanismo parece não poder explicar o facto de os resíduos de PCB nestas partículas serem sempre mais baixos do que nas partículas fluviais, mesmo no Inverno. Parece, por isso, pertinente admitir a ocorrência de um mecanismo de redistribuição destes compostos no interior da zona de turbidez máxima.

A redução dos níveis de carbono observada nesta zona do Sado (trabalho em preparação) pode indicar a decomposição da matéria orgânica particulada fluvial, da qual os PCB poderão ser igualmente desadsorvidos (HORZEMPA *et al.*, 1983). O aumento dos resíduos na parte juzante do Canal, em particular quando a concentração de partículas é menor, designadamente na preia-mar, pode ser, por isso, o resultado do transporte de partículas enriquecidas a juzante (dada a localização a juzante da zona industrial), ou da transferência de PCB da zona de turbidez máxima.

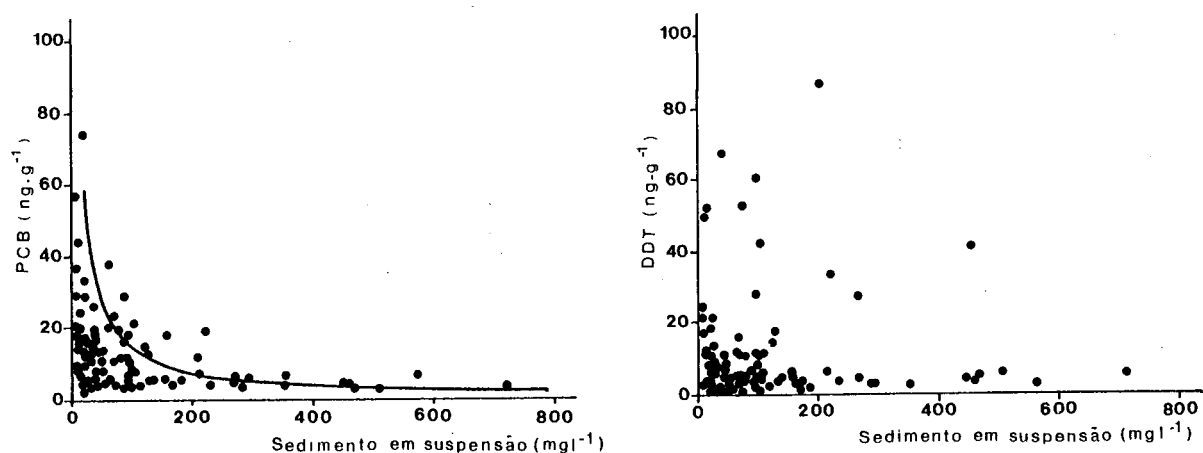


Fig. 7 - Relação dos resíduos de PCB (ng.g^{-1}) e DDT (ng.g^{-1}) com a concentração dos sedimentos em suspensão (mg.l^{-1}) no Rio Sado e longo do Canal de Alcácer.

A representação gráfica dos resíduos de PCB (ng.g^{-1}) em função da concentração de partículas em suspensão (mg.l^{-1}) aproxima-se da configuração de uma hipérbole (Figura 7). Esta curva mostra que os teores mais elevados ocorrem nas partículas pequenas, sugerindo que estas desempenham um papel importante no transporte de PCB no Canal de Alcácer. Pelo contrário, a representação do DDT mostra que teores elevados são encontrados numa maior gama de concentrações de sedimentos em suspensão. Esta diferença deve-se à entrada de partículas enriquecidas em DDT unicamente durante o Inverno. Alguns autores têm mostrado que as maiores concentrações de PCB se registam nas partículas de menor tamanho (DUINKER, 1986) e nas com maior conteúdo em carbono (OLSEN *et al.*, 1982). Apesar do aumento da fracção orgânica nos sedimentos em suspensão na parte juzante do Canal na Primavera e Verão, os resíduos em PCB, tal como os de DDT não aumentaram. No estuário superior do Sado, a distribuição longitudinal de PCB é caracterizada por um mecanismo resultante de processos internos (fraccionamento de partículas e/ou remobilização de PCB na zona de turbidez máxima). Este padrão mantém-se ao longo do ano, alterando-se eventualmente com descargas acidentais. Pelo contrário, os níveis de DDT no estuário superior do Sado estão fortemente dependentes das condições meteorológicas, pelo que a sua distribuição é grandemente controlada pelo regime hidrológico do rio.

AGRADECIMENTOS

À Dra Carlota Cortesão pelas sugestões na programação do trabalho, a D. Luz, R. Granja e I. Santos pelo apoio laboratorial, às equipas que participaram nas amostragens e a A. Raminhos pela execução das figuras.

BIBLIOGRAFIA

- ALLEN, G. P.; SALOMON, J. C.; BASSOULET, P.; DU PENHOAT, Y.; DE GRANDPRE, C. - "Effects of tides on mixing and suspended sediments transport in macrotidal estuaries". *Sediment. Geol.*, **26**, 1980, pp. 69 - 90.
- BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. - "Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography". *Fresenius' Z. analyt. Chem.*, **302**, 1980, pp. 20 - 31.
- BARROS, M.C. - "Estudo da contaminação com pesticidas e PCBs no Estuário do Sado", in *1º Simpósio Nacional de Estuários*, Lisboa (Portugal), 5 - 24/26 Jan. 1979, 14 pp.
- BATES, T. S.; HAMILTON, S. E.; CLINE, J. D. - "Collection of suspended particulate matter for hydrocarbon analyses. Continuous flow centrifugation vs filtration". *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **16**, 1983, pp. 107 - 112.
- BOON, J.P.; DUINKER, J.C. - "Monitoring of cyclic organochlorines in the marine environment". *Environmental Monitoring Assessment*, **7**, 1986, pp. 189 - 208.
- CHEVREUIL, M.; CHESTERIKOFF, A.; LETOLLE, R. - "PCB pollution behaviour in the River Seine". *Wat. Res.*, **21**, 4, 1987, pp. 427-434.
- DELBEKE, K.; JOIRIS, C. - "Accumulation mechanisms and geographical distribution of PCBs in the North Sea". *Océanis*, **14**, 4, 1988, pp. 399 - 410.
- DUINKER, J.C. - "The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea Area)". *Neth. J. Sea Res.*, **20**, 2/3, 1986, pp. 229 - 238.
- DUINKER, J.C.; SCHULTZ, D.E.; PETRICK, G. - "Selection of chlorinated biphenyl congeners for analysis in environmental samples". *Mar. Poll. Bull.*, **19**, 1, 1988, pp. 19 - 25.
- DUURSMA, E. K.; NIEUWENHUIZE, J.; VAN LIERE, J. M.; HILLEBRAND, M. T. J. - "Partitioning of organochlorines between water, particulate matter and some organisms in estuarine and marine systems of the Netherlands". *Neth. J. Sea Res.*, **20**, 2/3, 1986, pp. 239 - 251.
- HORZEMPA, L. M.; DI TORO, D. M. - "The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption". *Water Res.*, **17**, 8, 1983, pp. 851 - 859.
- LARSSON, P.; SODERGREM, A. - "Transport of polychlorinated biphenyls (PCBs) in freshwater mesocosms from sediment to water and air". *Water, Air, and Soil Pollution*, **36**, 1987, pp. 33 - 46.
- OLSEN, C. R.; CUTSHALL, N. H.; LARSEN, I. L. - "Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: A review". *Marine Chemistry*, **11**, 1982, pp. 501 - 533.
- PICER, N.; PICER, M.; STROHAL, P. - "The interaction of DDT with suspended particles in sea water". *Water, Air, and Soil Pollution*, **0**, 1977, pp. 429 - 440.
- POSTMA, H. - "Sediment transport and sedimentation in the estuarine environment", in *Estuaries*, editado por G. H. LAUFF, Washington D. C., Am. Ass. Adv. Sci., 1967, pp. 158 - 178.
- TANABE, S.; TATSUKAWA, R. - "Vertical transport and residence time of chlorinated hydrocarbons in the Open Ocean water column". *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, **39**, 1983, pp. 53 - 62.
- VALE, C.; SUNDBY, B. - "Suspended sediment fluctuations in the Tagus estuary on semi-diurnal and fortnightly time scales". *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **25**, 1987, pp. 495 - 508.
- WOOD, L. W.; RHEE, G. Y.; BUSH, B.; BARNARD, E. - "Sediment desorption of PCB congeners and their bio-uptake by Dipteran larvae". *Wat. Res.*, **21**, 8, 1987, pp. 875 - 884.