

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

sisippa 89

**MONITORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS
EM MEXILHÃO (COSTA DO ESTORIL/PORTUGAL, 1984-1988)**

**MONITORING OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS RESIDUES
IN MUSSELS (COSTA DO ESTORIL/PORTUGAL, 1984-1988)**

Maria João BENOLIEL(1); Maria Pilar CORREIA(2); Maria
Clara CALEIRO(3)

RESUMO

Resíduos de pesticidas organoclorados e de congêneres de policlorobifenilos foram determinados em mexilhão (*Mytilus galloprovincialis*) colhido, na Costa do Estoril, durante um período de cinco anos (1984-1988). Os estudos decorreram no âmbito do Programa Conjunto de Monitorização das Convenções de Oslo e de Paris, com o objectivo de estabelecer o nível de poluição marinha da zona. Os compostos foram identificados e quantificados por cromatografia de alta resolução, com detector de captura de electrões. Os níveis mais elevados de PCB's foram observados em 1984, não se tendo verificado variação temporal significativa para os restantes compostos organoclorados. Os resultados obtidos são baixos e característicos de zonas não poluídas.

Palavras-chave: pesticidas organoclorados; policlorobifenilos; monitorização; mexilhão; costa Atlântica

ABSTRACT

Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls congeners levels were monitored in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from a locality of the Costa do Estoril, over a five years period (1984-1988). The work was developed in the aim of the Joint Monitoring Program of Oslo and Paris Conventions for the assessment of the existing level of marine pollution. High resolution gas chromatography and electron capture detection were used for the analysis of compounds from samples extracts. Highest residues of PCB's congeners were

(1),(2)Engenheira Química - Instituto Hidrográfico (IH),
Lisboa, Portugal

(3)Engenheira Técnica de Química - Instituto Hidrográfico
(IH), Lisboa, Portugal.

período de 1984-1988, junto à praia de S. Pedro do Estoril (Fig.1), na Costa do Estoril. As amostras para análise foram constituídas por 50 indivíduos com tamanho compreendido entre 3 e 6 cm e que estivessem fixos na zona inferior ao nível de meia maré. A amostragem realizada no primeiro semestre de cada ano teve lugar antes da desova das espécies em estudo (ICES, 1984).

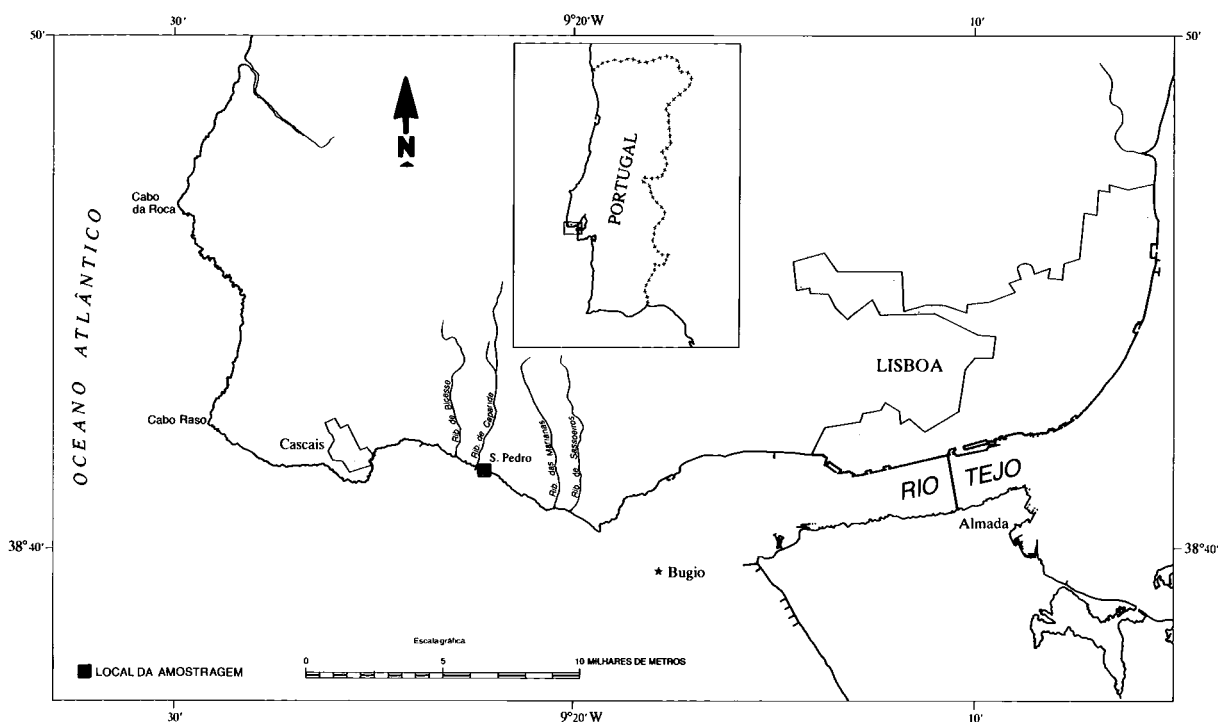


Fig. 1 - Local de amostragem de mexilhão

As amostras de tecido homogeneizado foram desidratadas com sulfato de sódio anidro e extraídas em soxhlet com n-hexano durante cinco horas. Os extractos foram purificados por cromatografia de adsorção, usando colunas de alumina, e fraccionados em colunas de sílica para separação dos pesticidas organoclorados dos clorobifenilos (BENOLIEL, 1984). A identificação e quantificação dos resíduos efectuou-se por cromatografia em fase gasosa, com detector de captura de electrões (ECD) e colunas capilares de 50 metros de comprimento. As percentagens de recuperação do método foram superiores a 85% para os pesticidas organoclorados e a 95% para os clorobifenilos.

Os resultados apresentados encontram-se corrigidos para as percentagens de recuperação.

Apresentam-se no Quadro 1 os dados descritivos das amostras analisadas, assim como os valores de percentagem de peso seco e de gordura.

found during 1984. For the other organochlorine compounds were not detected any significant temporal trends. Levels were low and characteristics of a non polluted zone.

Key words: organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; monitoring; mussel; Atlantic coast.

1 - INTRODUÇÃO

A contaminação do ecossistema aquático por compostos orgânicos, incluindo fontes, mecanismos e vias de transporte (FAUST, 1977) e ulterior acumulação em organismos vivos (BALLSCHMITER et al, 1981), tem suscitado particular atenção em virtude de ser reconhecida a persistência e toxicidade de alguns destes compostos. A produção mundial de compostos orgânicos de origem antropogénica está estimada em cerca de 300 milhões de toneladas por ano, surgindo anualmente, cerca de 1000 novos compostos. Este facto é confrontado com o problema de actualmente se dispor de dados toxicológicos referentes a menos de 1000 compostos (RICHARDS e SHIEH, 1986).

A contaminação global do ambiente por policlorobifenilos (PCB's) e pesticidas organoclorados tem sido comprovada em diversos estudos (KRAMER et al, 1984), pelo que estes compostos têm sido sujeitos a legislação nacional e internacional, bem como aconselhada a sua inclusão em programas de monitorização.

O recente desenvolvimento da cromatografia em fase gasosa com aplicação de colunas capilares permitiu entretanto a identificação e quantificação de resíduos de congéneres de policlorobifenilos, tornando-se por conseguinte possível seleccionar os componentes mais importantes do ponto de vista de toxicidade e representatividade nos diferentes compartimentos do ecossistema (BALLSCHMITER e ZELL, 1980).

Em estudos de monitorização é reconhecida a importância dos bivalves, em particular a espécie *Mytilus*, no estabelecimento de níveis de contaminação, variações temporais e distribuição de poluentes (FARRINGTON, 1983; RENBERG et al, 1986). Este organismo dispõe de diversas características necessárias a um bom indicador de poluição local em virtude de se encontrar largamente distribuído em águas temperadas e ter factores de acumulação da ordem de 10^2 - 10^5 relativamente aos valores obtidos na água do mar do seu "habitat".

No presente estudo apresentam-se os resíduos de congéneres de clorobifenilos e de pesticidas organoclorados em mexilhão (*Mytilus galloprovincialis*), colhido na Costa do Estoril no período de 1984-1988. Os resultados são analisados numa perspectiva de estabelecer o nível de contaminação da zona e avaliação de tendências temporais.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de mexilhão (*Mytilus galloprovincialis*) foram colhidas duas vezes no ano e em épocas distintas, durante o

QUADRO 1
Identificação das amostras

* DATA	* % PS	% GORD	N. IND.	MIN-MAX	MEDIA	D. PADRÃO*

COMPRIMENTO						

(cm)						

* 84/05/17	* 17.7	0.43	50	---	---	---
* 84/09/27	* 23.2	1.51	50	4.5-5.0	4.80	---
* 85/03/09	* 16.5	0.54	50	4.5-5.0	4.20	0.15
* 85/10/01	* 18.7	0.77	50	4.5-5.0	4.80	0.18
* 86/02/27	* 13.7	0.57	50	4.5-5.0	4.80	0.20
* 86/11/04	* 20.4	0.91	50	4.3-5.3	4.60	0.24
* 87/02/17	* 18.3	0.86	50	3.8-4.5	4.40	0.10
* 87/11/23	* 13.1	0.90	50	3.2-4.4	3.93	0.27
* 88/03/18	* 18.5	1.40	47	3.4-3.7	3.53	0.08
* 88/10/27	* 16.1	0.99	50	3.1-4.8	3.86	0.43
* * * * *						

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se nos Quadros 2 e 3 respectivamente os valores de resíduos de congéneres de clorobifenilos e de pesticidas organoclorados expressos em µg/kg de peso húmido. Os PCB's estão identificados segundo a numeração proposta por BALLSCHMITER (1980) de acordo com as regras da IUPAC e estão por ordem de eluição nas colunas cromatográficas. Apenas a partir de 1986 foi possível proceder à quantificação dos PCB's N°118 e 180, o que nos permitiu dispor de valores relativos aos sete congéneres considerados mais significativos em estudos de monitorização do ambiente aquático (N°28, 52, 101, 153, 118, 138 e 180).

3.1 - Policlorobifenilos

Os policlorobifenilos são produtos muito estáveis quimicamente, com múltiplas aplicações industriais nomeadamente em transformadores eléctricos. Teoricamente podem distinguir-se 209 congéneres, mas destes, apenas cerca de 120 são detectados em amostras ambientais.

De entre os congéneres identificados os predominantes foram, por ordem crescente, os N°151, 101, 138 e 153. A composição dos PCB's identificados nas amostras corresponde a uma mistura das duas formulações comerciais com taxas de cloração média de 50% e 60%. No entanto, verifica-se também a presença de congéneres representativos de misturas comerciais com menor percentagem de cloração, tais como os N°28 e 52.

A gama de variação dos resíduos dos dois congéneres predominantes N° 138 e 153, foi respectivamente de 2.04-5.63 µg/kg p.h. e de 2.51-9.07 µg/kg p.h.. Estes valores são cerca de 20 vezes superiores aos observados em mexilhão colhido em zona costeira portuguesa não sujeita a poluição agrícola e/ou industrial (BENOLIEL, 1986).

QUADRO 2
Resíduos de congêneres de clorobifenilos
(expressos em µg/kg peso húmido)

* DATA *	N. IUPAC															Σ PCB's *
	28	52	49	44	101	97	87	151	118	153	141	138	128	180		
* 84/05/17 *	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	2.4	0.56	<0.30	1.35	---	7.2	<0.30	5.9	2.21	---	20.5	
* 84/09/27 *	0.40	<0.30	<0.30	0.39	3.2	0.75	<0.30	1.60	---	9.1	<0.30	7.6	3.11	---	26.9	
* 85/03/09 *	0.56	0.25	0.45	0.39	1.4	0.58	0.62	1.00	---	5.3	0.68	5.2	0.54	---	17.0	
* 85/10/01 *	0.36	0.22	0.21	0.28	1.6	0.40	0.50	0.74	---	4.1	0.34	3.7	0.44	---	12.9	
* 86/02/27 *	0.26	0.25	0.15	0.15	1.2	0.28	0.30	0.62	---	3.0	0.34	2.8	0.44	0.40	10.2	
* 86/11/04 *	0.28	0.43	0.21	0.22	1.5	0.41	0.52	0.66	---	3.5	0.34	3.1	0.44	0.27	11.9	
* 87/02/17 *	0.74	0.49	0.33	---	1.5	0.42	0.57	0.88	1.05	3.5	0.19	3.0	0.58	0.92	14.2	
* 87/11/23 *	0.32	0.35	0.07	0.21	1.5	0.34	0.48	0.80	1.30	3.7	0.10	3.1	0.57	0.58	13.4	
* 88/03/18 *	<0.20	<0.20	0.24	0.19	1.3	0.30	0.44	0.67	0.55	2.5	0.15	2.2	0.35	0.62	9.7	
* 88/10/27 *	---	0.30	0.28	0.28	1.2	0.28	0.38	0.64	0.49	2.5	<0.12	2.0	0.33	0.28	9.0	

N. IUPAC	ESTRUTURA	N. IUPAC	ESTRUTURA
28	244'triclorobifenilo	151	22'355'6 hexaclorobifenilo
52	22'55'tetraclorobifenilo	118	23'44'5 pentaclorobifenilo
49	22'45'tetraclorobifenilo	153	22'44'55'hexaclorobifenilo
44	23'34'tetraclorobifenilo	141	22'3455'hexaclorobifenilo
101	22'455'pentaclorobifenilo	138	22'344'5'hexaclorobifenilo
97	22'3'45 pentaclorobifenilo	128	22'33'44'hexaclorobifenilo
87	22'345' pentaclorobifenilo	180	22'344'55'heptaclorobifenilo

O teor total dos congêneres analisados variou de 10.22 a 26.77 µg/kg p.h., verificando-se os valores mais elevados em 1984.

Apresenta-se na Fig. 2 a variação dos dois congêneres predominantes (N°138 e 153) e do teor total dos PCBs analisados.

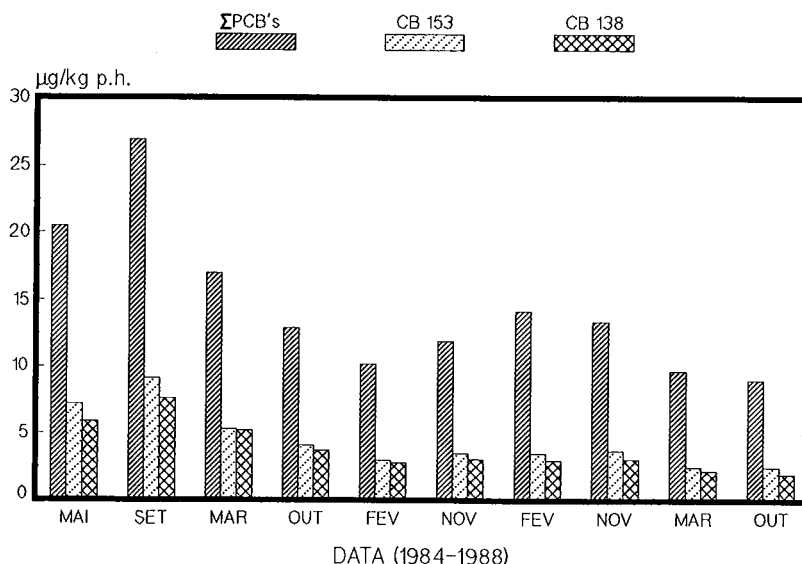


Fig. 2 - Variação temporal dos resíduos dos congêneres N°138 e 153 e do teor total de PCBs.

3.2 - Pesticidas Organoclorados

Além dos resíduos de pesticidas organoclorados apresentados no Quadro 3, analisaram-se ainda aldrina e β-HCH; no entanto os resíduos foram sempre inferiores ao limite de detecção do método.

QUADRO 3
Resíduos de pesticidas organoclorados
(expressos em µg/kg peso húmido)

* DATA *	* PCBz *	HCbz	γ-HCH	DIELD	44'DDE	44'DDD	44'DDT	Σ DDT	24'DDT	Trans Clordano	Cis Clordano	Oxi clordano	Trans Nonacloro*
* 84/05/17 *	<0.20	<0.20	<0.20	0.44	2.0	1.00	0.90	3.9	0.48	---	---	---	---
* 84/09/27 *	<0.20	<0.20	<0.20	0.48	2.1	0.85	1.30	4.2	<0.40	---	---	---	---
* 85/03/09 *	<0.20	<0.20	0.27	1.00	3.2	1.80	1.50	6.5	0.68	---	---	---	---
* 85/10/01 *	0.082	0.051	0.29	0.91	2.3	2.00	2.70	7.0	1.20	---	---	---	---
* 86/02/27 *	<0.028	0.078	0.16	0.57	1.7	0.76	1.30	3.8	0.57	0.33	0.35	---	0.36
* 86/11/04 *	0.037	0.073	0.17	0.62	3.3	1.60	3.70	8.6	1.54	0.67	0.50	0.10	0.97
* 87/02/17 *	0.340	0.140	0.25	0.88	3.0	1.50	3.00	7.5	0.36	0.90	0.85	0.82	0.79
* 87/11/23 *	0.057	0.071	0.18	0.26	2.9	0.38	0.40	3.7	0.14	0.26	0.20	<0.13	0.26
* 88/03/18 *	0.065	0.150	0.22	0.45	1.4	0.84	1.20	3.5	0.25	0.32	0.41	<0.11	0.47
* 88/10/27 *	0.170	0.110	0.25	0.62	2.5	1.00	0.78	4.3	0.22	0.33	0.29	<0.10	0.28

Σ DDT=44'DDE+44'DDD+44'DDT

PCBz-pentaclorobenzeno

HCbz-hexaclorobenzeno

γ HCH-hexaclorociclohexano

DIELD-dieldrina

DDE-diclorodifenildicloroetileno

DDD-diclorodifenildicloroetano

DDT-diclorodifeniltricloroetano

O lindano é um dos poucos pesticidas organoclorados ainda largamente utilizado e com menores restrições na maioria dos países. Apesar das quantidades significativas de lindano introduzidas no ambiente aquático, as concentrações no biota são relativamente baixas devido à sua elevada solubilidade. Os resíduos variaram de 0.16 a 0.29 µg/kg p.h., não sendo significativa qualquer variação temporal. O valor médio dos cinco anos foi de 0.20 µg/kg p.h..

A dieldrina foi detectada em todas as épocas, com resíduos variando entre 0.26 e 1.0 µg/kg p.h.. No período estudado não foi observada qualquer tendência temporal, sendo o valor médio dos cinco anos de 0.62 µg/kg p.h.. Os resíduos de dieldrina são cerca de 10 vezes inferiores ao teor médio observado em 1975, em mexilhão proveniente daquela zona (FERREIRA e BARROS, 1983). A presença deste composto pode ser atribuída à degradação oxidativa da aldrina cuja utilização, só em 1986, foi sujeita a restrições.

Os resíduos de componentes de clordano foram analisados apenas a partir de 1986. Este pesticida, utilizado principalmente no controlo de térmitas, é constituído pelo menos por onze componentes principais sendo os mais comuns, em amostras ambientais, os cis- e trans-clordano, cis- e trans-nonacloro e o seu metabolito oxiclordano. O trans-nonacloro é considerado o constituinte mais persistente do clordano técnico, em virtude dos seus teores em organismos vivos serem mais elevados que os dos restantes componentes (KERKHOFF et al, 1982). No entanto, este facto não corresponde ao observado no presente estudo em que os níveis encontrados foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos para os cis- e trans-clordano (Fig.3). Assim, é de admitir que o mexilhão não é capaz de metabolizar estes dois últimos compostos, acumulando-os juntamente com o trans-nonacloro. A razão do cis- para trans-clordano é da ordem de 0.75-1.3, a qual, sendo semelhante à do produto técnico (0.7-1.0), será indicativo de não ter havido degradação destes compostos. O valor médio de clordano total para o período 1986-1988 foi de 1.61 µg/kg p.h..

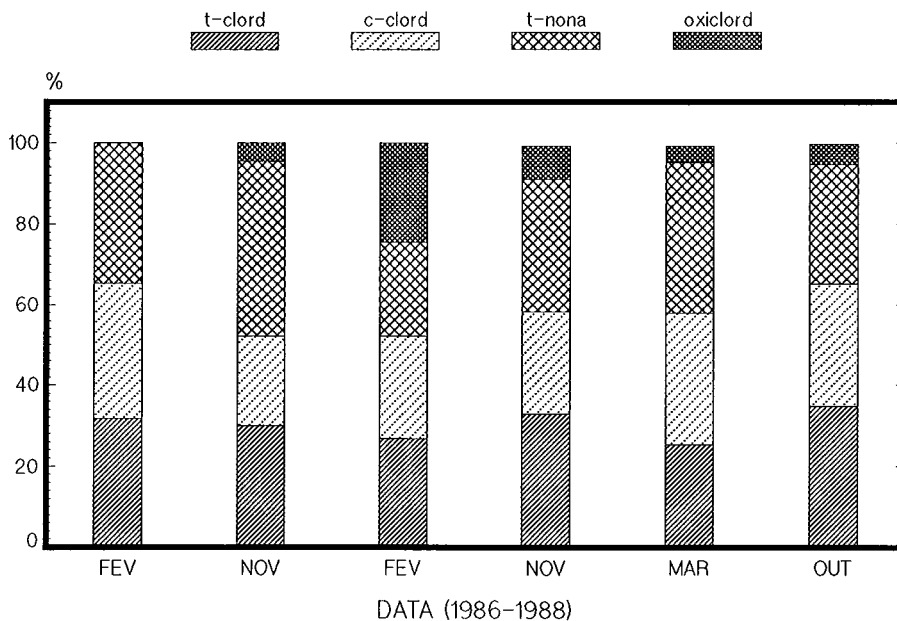


Fig.3 - Composição da contaminação do clordano total (cis- e trans-clordano, trans-nonacloro e oxiclordano)

O DDT teve múltiplas aplicações até 1974, sendo o produto comercial constituído por uma mistura de dois isómeros o 44' DDT e o 24' DDT. A estabilidade deste composto quer para a degradação química quer biológica é elevada, podendo o tempo de semi-vida variar de meses a dezenas de anos, consoante as características do meio. Os seus produtos de degradação são o DDE e o DDD, os quais são igualmente tóxicos. O uso deste

pesticida em Portugal está proibido desde 1971. Os níveis de DDT total situam-se no intervalo de 3.5-8.6 µg/kg p.h., com um valor médio de 5.4 µg/kg p.h., o qual é cerca de 10 vezes inferior ao observado por FERREIRA e BARROS (1983), em 1975 na Costa do Estoril. A percentagem de 44'DDT em relação ao DDT total variou de 11% a 43% , com uma média de 30%, registando-se para os dois metabolitos percentagens médias de 48% de 44'DDE e 22% de 44'DDD. A menor percentagem de 44'DDT observou-se em Novembro de 1987, correspondendo à percentagem de 44'DDE mais elevada (79%), o que pode ser indicativo de, nesta época, ter havido uma contaminação da zona por produtos já metabolizados.

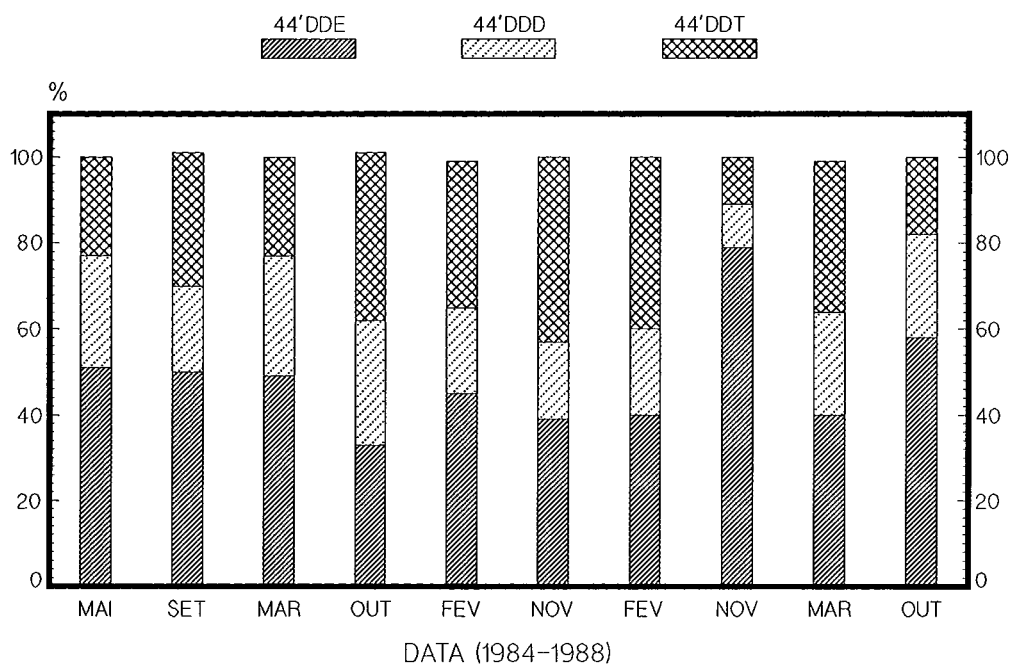


Fig.4 - Composição da contaminação do DDT total.

O hexaclorobenzeno (HCBz) foi frequentemente utilizado como fungicidas fumigantes na armazenagem de alimentos, no entanto na Europa não é actualmente produzido. Este composto assim como o pentaclorobenzeno (PCBz) são produzidos em quantidades apreciáveis como produtos subsidiários na manufactura de diversos compostos orgânicos. Os resíduos de HCBz variaram de <0.051 a 0.15 µg/kg p.h., com valor médio de 0.1 µg/kg p.h.. O valor médio de PCBz foi de 0.10 µg/kg p.h., com os teores variando na gama de <0.028 a 0.34 µg/kg p.h..

4 - CONCLUSÕES

Os teores dos compostos organoclorados analisados são característicos de zonas com níveis muito baixos de poluição, sendo no entanto evidente a contaminação global da área por poluição de origem agrícola e/ou industrial da bacia hidrográfica do rio Tejo. Os níveis encontrados não apresentam, em qualquer dos anos, variações significativas

dependentes da maturidade sexual dos organismos. Os teores dos pesticidas organoclorados não apresentam tendências temporais durante o período de cinco anos, enquanto que os teores totais dos congêneres quantificados sofrem uma diminuição significativa.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se a colaboração de todos os serviços do Instituto Hidrográfico que de algum modo ajudaram na preparação desta comunicação, em particular de Lídia Aguilar que a dactilografou.

BIBLIOGRAFIA

- BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. - "Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography". (Fresenius Z. Anal. Chem.), (302), 1980, pp.20-31.
- BALLSCHMITER, K.; BUCHERT, H.; BIHLER, S.; ZELL, M. - "Baseline Studies of the Global Pollution. IV: The Pattern of Pollution by Organo-Chlorine Compounds in the North Atlantic as Accumulated by Fish", (Fresenius Z. Anal. Chem.), (306), 1981, pp 323-339.
- BENOLIEL, M.J. - "Análise de Pesticidas Organoclorados e Policlorobifenilos (PCB's) em Tecidos Animais (Peixe e Mexilhão)", Instituto Hidrográfico, Junho, 1984.
- BENOLIEL, M.J. - "Pesticidas Organoclorados e Policlorobifenilos em Mexilhão na Costa Portuguesa-Mussel Watch", in (Anais do Instituto Hidrográfico), (7), 1986, pp.71-77.
- FARRINGTON, J.W. - "The Mussel (and Oyster) Watch". (Oceanus), (26), 2, 1983, pp.18-29.
- FAUST, S.D. - "Chemical Mechanism Affecting the Fate of Organic Pollutants in Natural Aquatic Environments". (Adv. Environ.Sci. Technol.), (8), 1977, pp.317-365.
- FERREIRA, J.; BARROS, M. - "Resíduos de Pesticidas e PCB's no Estuário do Tejo - Dados Obtidos no Período 1972-81", CNA/TEJO N°28, Rel 25, 1983.
- KERKHOFF, M.; OTTE, P.; de BOER, J. - "Chlordane Components in the North Sea, their Origin and Pathway", (International Council for the Exploration of the Sea), C.M.1982/E:57.
- KRAMER, W.; BUCHERT, H.; REUTER, U.; BISCOITO, M.; MAUL, D.G.; Le GRAND, G.; BALLSCHMITER, K. - "Global Baseline Pollution Studies. IX: C6-C14 Organochlorine Compounds in Surface-Water and Deep-Sea Fish from the Eastern North Atlantic". (Chemosphere), (13), 1, 1984, pp.1255-1267.
- ICES-Guidelines to be Followed for Samples Collection, Preparation and Analysis in Conduct of Cooperative Monitoring", (Coop. Res.Rep.) 126, 1984.
- RENBERG, L.; TARKPEA, M.; SUNDSTROM, G. - "The Use of the Bivalve *Mytilus edulis* as a Test Organism for Bioconcentration Studies". (Ecot. and Envir, Saf.), (11), 1986, pp.361-372.
- RICHARDS, D. J.; SHIEH, W. K. - "Biological Fate of Organic Priority Pollutants in the Aquatic Environment". (Wat. Res.), (20), 1986, pp.1077-1090.