

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCORADOS EM PEIXES DA BACIA DO BETARI, VALE DO RIBEIRA (SP)

Resumo

Compostos organoclorados são poluentes presentes em todas as regiões do mundo. Neste trabalho realizou-se a determinação de compostos organoclorados (alguns pesticidas e bifenilas policloradas) em amostras de peixes dos rios da bacia do Betari, município de Iporanga (SP). A região possui áreas da Mata Atlântica remanescente do Estado de São Paulo e unidades de conservação destinadas ao ecoturismo. Porém, existe a utilização de algumas destas áreas para o cultivo agrícola e houve, ainda, o incremento populacional devido ao turismo, o que pode gerar possíveis impactos à vida aquática. O método de extração dos compostos analisados (HCB, α -HCH, γ -HCH, PCB-29, PCB-50, PCB-188 e PCB-200) das matrizes foi feito por Soxhlet em oito horas, utilizando-se 150mL de hexano como solvente. A seguir, realizou-se tratamento ácido com H_2SO_4 para remoção de lipídeos em peixes e uma etapa de "clean-up" (Na_2SO_4 anidro e Florisil®) para a remoção de outros interferentes. Os extratos foram injetados em cromatógrafo a gás Hewlett-Packard 5890 Serie II com detector de captura de elétrons. O método utilizado para a extração e quantificação dos compostos organoclorados, HCB, HCHs e PCBs mostrou-se satisfatório, com índices de recuperação e desvio padrão relativo dentro da faixa de valores aceita internacionalmente. Foram estudados três pontos de coleta de amostras (rio Betari, rio Alambari e córrego do Fria). HCB, γ -HCH e PCB-200 foram detectados nas amostras de peixes dos três pontos em altas concentrações (4, 42, 36ng g⁻¹ em média, respectivamente). Verificou-se que a distância da área povoada e o teor de lipídeos no material biológico têm influência na contaminação por compostos organoclorados nas amostras de peixes coletados.

Palavras-chave: compostos organoclorados, peixes, bacia do Betari

Summary

Organochlorine compounds are pollutants widely present around the world. In this work organochlorine compounds (pesticides and polychlorinated biphenyls) have been determined in fish samples from rivers of Betari basin, city of Iporanga, state of São Paulo. The region has areas of remaining Atlantic Forrests of the state of São Paulo and areas of conservation destined for the ecotourism. However, there is the use of these areas for the agriculture and a population increase related to the tourism, that can generate possible impacts on the aquatic life. The extraction method of analysed compounds (HCB, α -HCH, γ -HCH, PCB-29, PCB-50, PCB-188 e PCB-200) from the matrixes has been performed in a Soxhlet apparatus for eight hours using 150mL hexane as the extractor solvent. Acid addition using H_2SO_4 for lipid removing from fish samples, clean-up step for other interfering material removing (using Florisil® with anhydrous Na_2SO_4). The sample extracts have been injected in a gas chromatograph Hewlett-Packard 5890 Series II, electron capture detection. The used method for organochlorine compounds HCB, HCHs e PCBs extraction and quantification has shown validated results with recovery coefficient and standard deviation values accepted internationally. Three points of study have been analysed (Betari river, Alambari river, and Fria stream). HCB, γ -HCH, and PCB-200 have been detected in the fish samples from the three points of study in higher levels (averages: 4, 42, 36ng g⁻¹). It has been verified the distance of the populated area and the lipid levels have influence on the contamination by organochlorine compounds in collected fish samples.

Keywords: organochlorine compounds, fish, Betari river basin

Mauricio Tardivo (PG) e
Maria Olímpia de Oliveira Rezende
(PQ)*

Instituto de Química de São
Carlos, Universidade de São Paulo

* Autor para correspondência:
Universidade de São Paulo.
Instituto de Química – Lab. de
Química Ambiental
Av. Trabalhador São-carlense, 400
CP 780
CEP 13566-970. São Carlos. SP
Fone: (16) 3373-9959
E-mail: mtardi@iqsc.usp.br

Introdução

Compostos organoclorados

Os compostos organoclorados são contaminantes onipresentes no ambiente e, devido à sua lipofilicidade e persistência, acumulam-se na cadeia alimentar. A toxicidade dessa classe de compostos vem do fato de serem estruturalmente diferentes das substâncias normalmente encontradas na natureza e, portanto, alguns organismos contaminados não têm capacidade de metabolizá-las, causando a acumulação (1).

A estabilidade química da maioria dos compostos organoclorados usados como pesticidas (ou em outro papel) tornou-se, em longo prazo, uma desvantagem. A concentração destes micropoluentes no ambiente aumentou em uma razão maior que a taxa de degradação. Vários foram os estudos (2-17) que detectaram a presença em diversas matrizes, não apenas desses compostos, mas também dos seus metabólitos, resultado da acumulação em seres vivos e que são igualmente ou mais tóxicos.

Os organoclorados propagaram-se pelo mundo, por meio do ar e das correntes dos corpos de água, atingindo até as regiões polares (1). O transporte dos organoclorados ocorre porque alguns compostos desta classe volatilizam-se e se agregam ao material particulado atmosférico, sendo assim carregados pelo vento. Nas regiões onde altas temperaturas e chuvas fortes são comuns, a distribuição destes compostos é relativamente facilitada. A Figura 1 apresenta as rotas de fluxo de compostos organoclorados do material atmosférico para os ambientes aquáticos e seres vivos que habitam estes locais (18).

As principais fontes de emissão dos compostos organoclorados em águas e solos são por meio da lixiviação, de efluentes

industriais e esgotos. Fatores como estrutura química, solubilidade, pH e temperatura do meio determinam a permanência de cada poluente no compartimento ambiental (19).

Neste trabalho, os compostos organoclorados estudados foram o hexaclorobenzeno (HCB), os isômeros α e γ do hexaclorocicloexano HCH e os congêneres de bifenilas policloradas PCB-29, PCB-50, PCB-188 e PCB-200 (Figura 2).

O hexaclorobenzeno é um composto estável, relativamente fácil de preparar a partir de cloro e benzeno. Foi utilizado durante várias décadas após a Segunda Guerra Mundial como fungicida seletivo de uso agrícola nas colheitas de cereais. Sendo extremamente persistente, emitido como subproduto pela indústria química e por processos de combustão, permanece como um agente causador de contaminação ambiental amplamente difundido (20-22).

O HCH comercializado é uma mistura dos isômeros do 1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano (nome IUPAC), com os nomes Lindano, Hexaklor (Suécia), além de outros. Por se tratar de uma mistura, não possui propriedades físicas precisas. Os HCHs são inseticidas com ação sobre a derme (contato), estômago e respiração, tendo um amplo espectro de uso sobre fitófagos, pestes de epidemias e ectoparasitos. Pode ser também empregado em lavouras para o controle de pestes como afídeos, larvas de coleópteros e lepidópteros, além do tratamento de sementes (em combinação com fungicidas) (20,21,23).

Bifenila policlorada é o termo dado à classe de compostos organoclorados resultante da reação do grupo bifenila com cloro anidro (1,24). Foram sintetizados por volta de 1800, e sua produção em escala industrial iniciada em 1922 (1,24). As moléculas destes compostos podem apresentar diversas substituições em relação à posição dos átomos de cloro. A quantidade varia de 1-10 átomos, podendo ser obtidos até 209 congêneres diferentes. No maior produtor mundial, EUA, os PCBs foram fabricados pela Monsanto com o nome comercial de Aroclor[®]. No Brasil, foram comercializados com o nome de Ascarel[®]. Em 1966, foram reconhecidos como contaminantes do ambiente, devido à sua detecção, quando determinações de resíduos de pesticidas organoclorados foram realizadas. A maior produção ocorreu no ano de 1970 (50 mil toneladas) (24). Os PCBs tornaram-se atrativos comercialmente devido à inércia química do líquido e à dificuldade de queimá-los, além da baixa pressão de vapor, baixa constante dielétrica e produção relativamente barata. Tais propriedades fizeram com que fossem empregados como fluidos refrigeradores em transformadores elétricos. Posteriormente, foram usados como plastificantes e como fluidos de transferência de calor em máquinas (1).

Devido ao seu amplo uso e à estabilidade, além da má disposição, os PCBs tornaram-se contaminantes ambientais persistentes. Embora a produção na América do Norte tenha sido finalizada em 1977, estas substâncias ainda permanecem em transformadores elétricos em serviço. Antigamente, os transformadores que continham PCBs eram esvaziados em aterros e seu conteúdo era escoado no solo. Pode-se dizer que os PCBs foram emitidos para o ambiente durante a produção, uso, armazenagem e descarte (1).

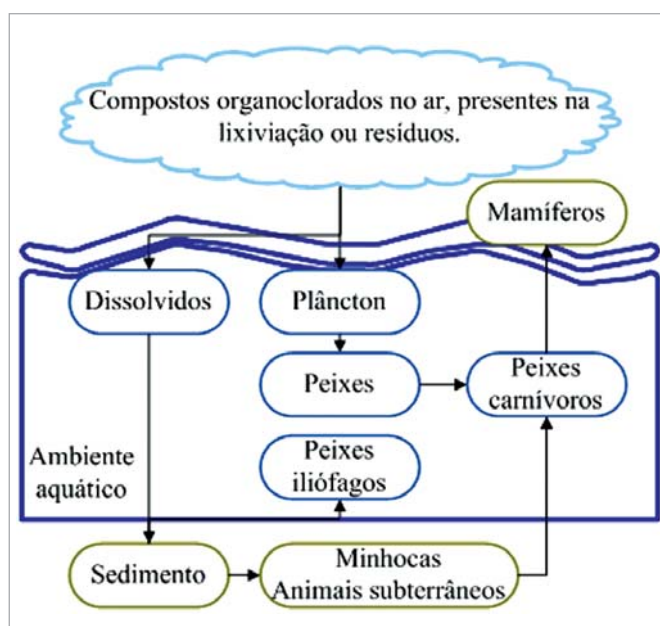


Figura 1. Fluxo de compostos organoclorados do ar para ambientes aquáticos e seres vivos

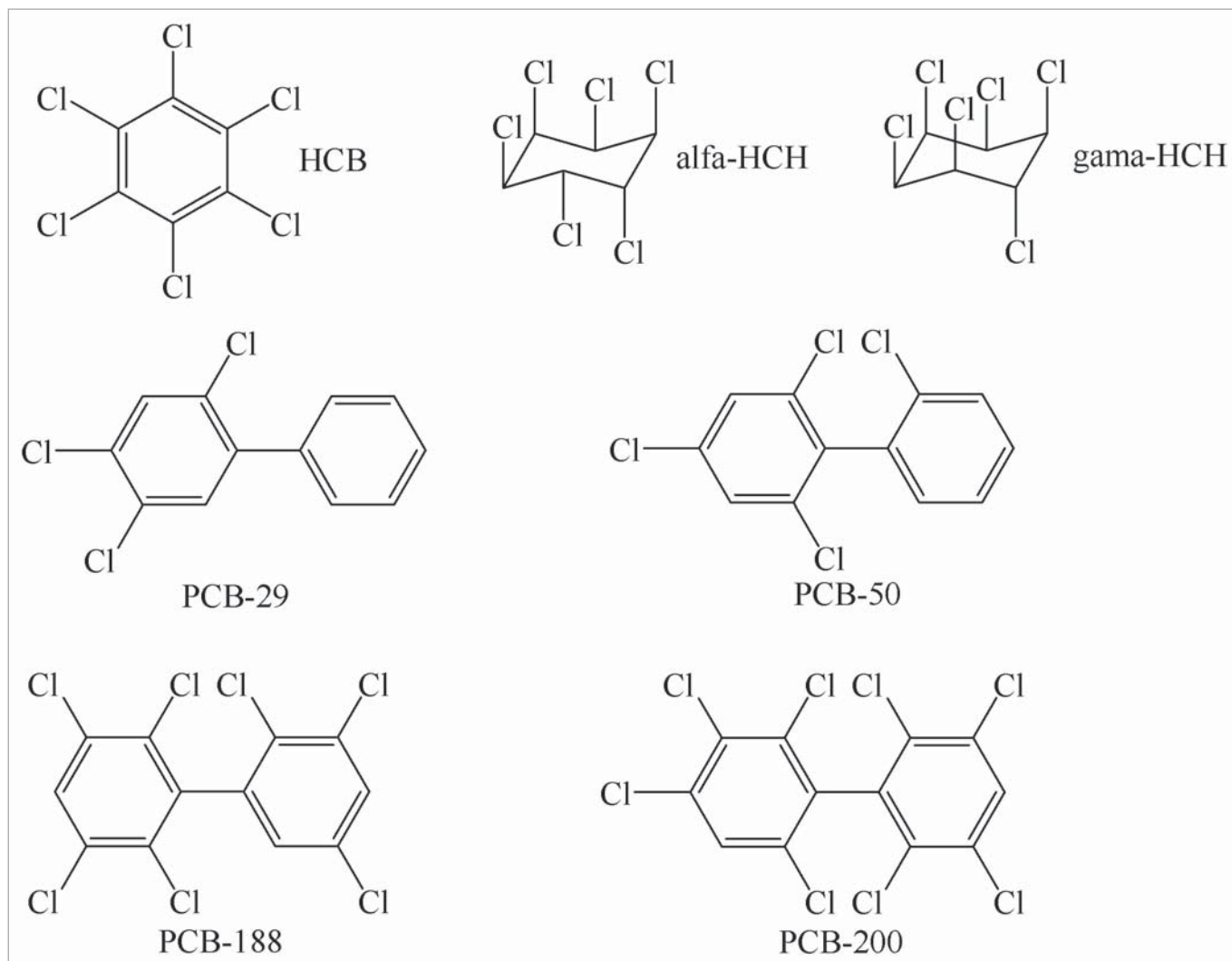


Figura 2. Estruturas moleculares dos compostos organoclorados estudados

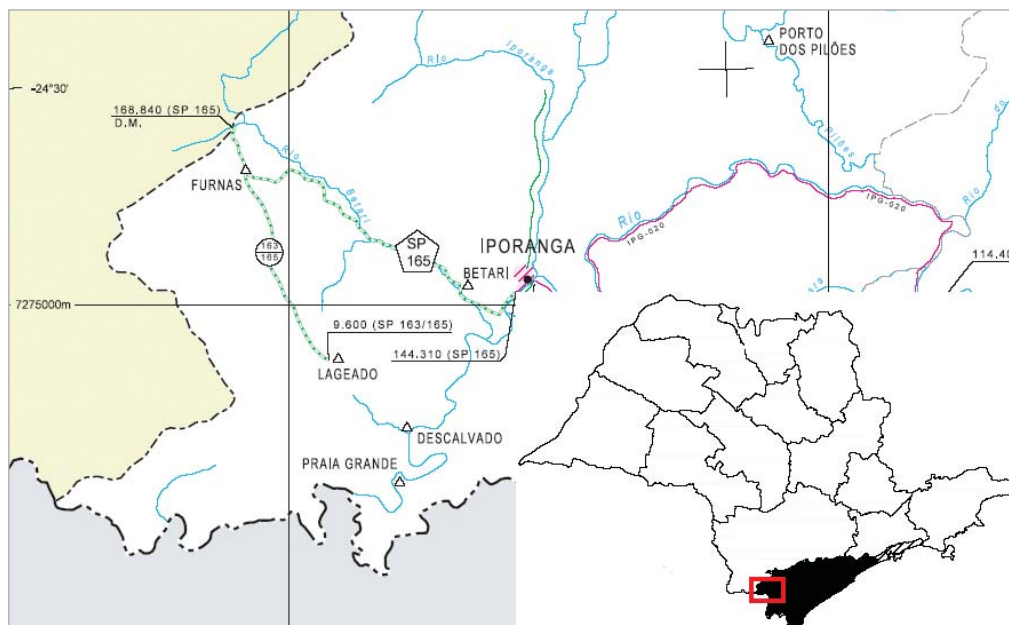


Figura 3. Região da bacia do Betari no estado de São Paulo

Área de estudo – bacia do rio Betari (vale do Ribeira - SP)

O Alto Vale do Ribeira (Figura 3) é uma das últimas áreas do Estado de São Paulo não atingida pelo grande desenvolvimento econômico verificado em outras regiões. Por este motivo, esta área mantém atualmente parte de suas características originais, apresentando uma grande concentração de cavernas, além de sítios arqueológicos e paleontológicos de considerável interesse científico e turístico. Uma parte remanescente da Mata Atlântica do estado de São Paulo situa-se nessa área, abrigando espécies em risco de extinção, além de espécies frágeis, tais como as da fauna cavernícola, extremamente adaptadas para esse meio. O tipo de terreno predominante é o cárstico, adequado à mineração, abastecimento de água e fornecimento de energia. Porém, é um terreno sensível podendo haver desmoronamentos quando há utilização desses recursos disponíveis (25).

O Rio Betari é tributário do rio Ribeira de Iguape e localiza-se em sua parte alta, na margem esquerda. Sua nascente encontra-se na serra de Paranapiacaba, próximo ao município de Apiaí. Com fortes corredeiras e encachoeirado, percorre um longo “cânion” de aproximadamente 12km de extensão. Em seu baixo curso, formam-se um vale aberto e áreas de sedimentação, próprios à agricultura e à ocupação humana. Em seus 25km de comprimento, atravessa o Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, passa pelo Bairro da Serra (município de Iporanga), atravessa grandes áreas com culturas e, por fim, deságua no rio Ribeira de Iguape próximo ao centro do município de Iporanga, após receber vários efluentes de distantes localidades (25). Devido à tradição minerária, a região sofreu impacto com a contaminação das águas, pois os resíduos das mineradoras atingiram os rios pela drenagem das águas da bacia. Há áreas de cultivo em torno das margens e a atividade pecuária não é significativa. Atualmente, o crescimento do turismo sem planejamento é o que está trazendo riscos para a região, sendo freqüente o despejo de esgoto a céu aberto ou nos córregos. Em 1998, mais de 24 mil turistas visitaram o núcleo Santana, do PETAR. Porém, o crescimento desta atividade está causando problemas como erosão, desmatamento e contaminação da água (25).

Peixes

Os peixes são animais vertebrados de sangue frio extremamente adaptados ao ambiente aquático. Esta classe de animais representa o grupo mais antigo e diversificado dentre os vertebrados. As espécies de peixes variam em formas e tamanhos, dependendo do modo de vida de cada uma, de acordo com fatores como profundidade do habitat e tipo de alimento (26).

A ausência de peixes em qualquer ambiente aquático é, por muitas vezes, um indicativo de que a água da localidade não está em condições satisfatórias, dependendo do uso. A aplicação de pesticidas clorados na agricultura, que chegam aos ambientes aquáticos através da lixiviação e acumulam-se nos animais, tem como consequência vários efeitos sub-letais, tais como: degenerescência das células reprodutivas, problemas endócrinos,

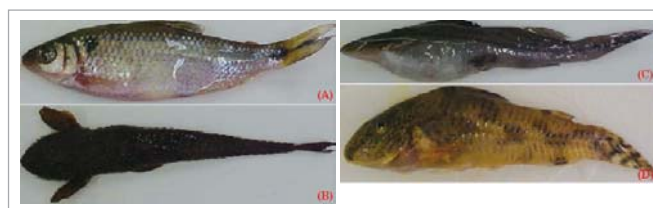


Figura 4. Gêneros de peixes estudados da bacia do Betari (A – Astyanax, B - Hypostomus, C - Pimelodus, D - Corydoras)

interferência na migração normal e interrupção no ciclo da vida devido à susceptibilidade das formas larvais.

Neste trabalho, estudou-se quatro gêneros de peixes da região (Figura 4): cascudo (*Hypostomus*), lambari (*Astyanax*), mandi (*Pimelodus*) e sarrinho (*Corydoras*).

Experimental

Método de extração e clean-up

Os peixes coletados foram congelados até ser realizado o procedimento de extração. A parte muscular e a visceral foram separadas e homogeneizadas. 5-10g de amostra foram colocados em extrator Soxhlet com 150mL de hexano (85% n-hexano, Mallinckrodt, Paris, Kentucky, USA) durante 8 horas. O extrato das amostras foi submetido a um tratamento ácido com a adição de 1,0mL de ácido sulfúrico concentrado (Mallinckrodt) sob agitação para remoção dos lipídeos (26,27). Os lipídeos decantam e o sobrenadante é retirado com pipeta Pasteur.

A etapa de clean-up foi feita com a eluição de 1,0mL do extrato em coluna de vidro com diâmetro de 1,0cm, com 2,0g de Florisil® (60-100 mesh, Mallinckrodt) e 1,0g de sulfato de sódio anidro (Mallinckrodt). O extrato foi posteriormente eluído com 15mL de hexano (26).

Determinação cromatográfica

Alíquotas de 1,0mL dos extratos das amostras foram injetadas no cromatógrafo a gás Hewlett-Packard 5890, série II, equipado com detector de captura de elétrons e injetor split, com coluna cromatográfica capilar HP-5 (5% fenilmetilsiloxano); comprimento 30m, diâmetro 0,32mm, espessura do filme 0,25µm. Os parâmetros cromatográficos utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cromatográficos

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
T (injetor)	270°C	Fluxo de gás auxiliar	1,0mL min ⁻¹
T (detector)	320°C	Injetor split	1:13
Fluxo de gás de arraste (H ₂)	1,0mL min ⁻¹	T (separação)	Início com 170°C; 2°C min ⁻¹ até 5 min; 10°C min ⁻¹ até 15 min.

A identificação e atribuição dos picos dos cromatogramas foram realizadas a partir da comparação dos tempos de retenção dos padrões e, também, por adição de padrão (0,5µL) à alíquota de 0,5µL do extrato da amostra.

Determinação do teor de lipídeos nas amostras de peixes

Para a determinação do teor de lipídeos nas amostras de peixes utilizou-se uma alíquota de 1,0mL do extrato em recipiente que foi previamente pesado. O extrato foi evaporado a 80°C. Em seguida pesou-se o recipiente e determinou-se por diferença o teor de lipídeos a partir do valor inicial da amostra (26,27).

Coleta das amostras (janeiro de 2003)

Realizou-se a coleta de peixes em três pontos distintos na região (figura 5). As determinações dos parâmetros da água superficial (condutividade, OD, pH, temperatura) foram realizadas nos locais da coleta com a utilização de um aparelho Horiba Water Checker U-10. A Tabela 2 apresenta os dados biométricos das amostras de peixes selecionados para estudo.

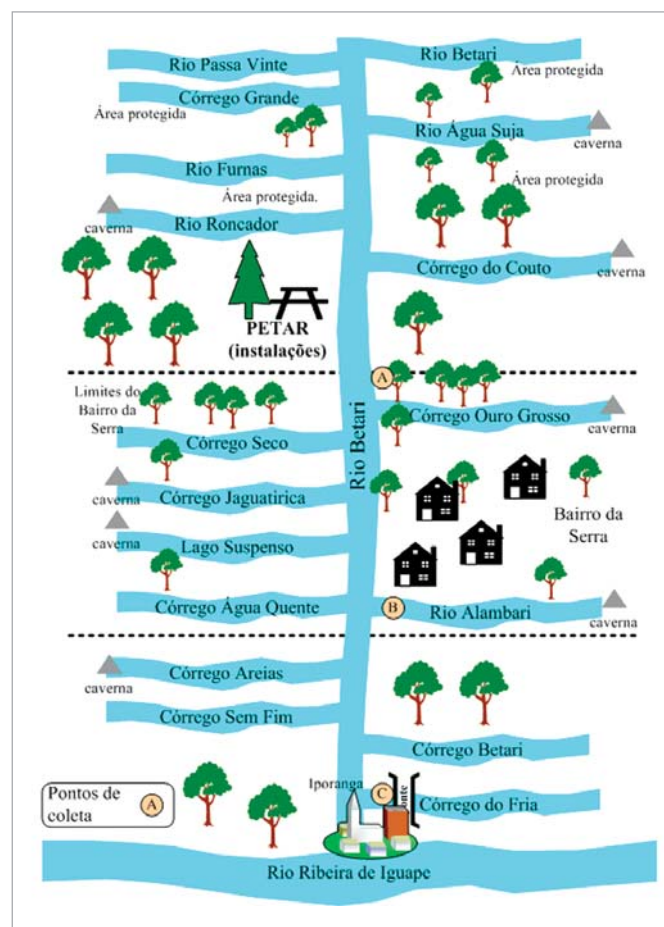


Figura 5. Esquema da bacia do rio Betari com os pontos de coleta de amostras

Tabela 2. Exemplares de gêneros de peixes coletados nos pontos de estudo e respectivos dados biométricos

Peixe	Comprimento médio(cm)	Massa média(g)
Ponto A (Rio Betari)		
Hypostomus	10,1	6,99
Astyanax	8,6	9,00
Pimelodus	10,0	8,10
Ponto B (rio Alambari)		
Hypostomus	8,7	6,05
Astyanax	8,7	10,00
Pimelodus	8,5	4,43
Corydoras	5,5	2,54
Ponto C (córrego do Fria)		
Hypostomus	10,8	11,00
Astyanax	7,7	6,08

Resultados e Discussão

Avaliação do método de extração e sensibilidade

O método utilizado apresentou boa linearidade ($R > 0,991$). Os coeficientes de recuperação tiveram valores acima de 71% e abaixo de 119%. O método cromatográfico apresentou uma rápida e eficaz separação dos compostos organoclorados (Figura 6).

Medida dos parâmetros da água (condutividade, OD, pH, temperatura) nos pontos de estudo

Em todos os pontos de coleta a água não apresentou sinais visuais de poluição, tais como materiais flutuantes, óleos ou graxas, ou ainda, substâncias que caracterizem cor ou odor ou substâncias que formem depósitos objetáveis. Em relação aos dados obtidos (Tabela 3), verifica-se, em acordo com as leis brasileiras, que as águas dos pontos de coleta não estão poluídas, observados apenas os fatores medidos: características visuais e de odor, OD e pH. Apenas o valor de pH do ponto A (9,06) foi considerado acima do exigido para a classificação citada. Tal fato era esperado, devido à alta concentração de carbonatos provenientes do material calcário das rochas que compõem a estrutura geomorfológica da região e, como a extensão do rio Betari é maior em relação aos outros rios, este recebe a maior carga proveniente da lixiviação.

Tabela 3. Valores dos parâmetros da água nos pontos de coleta de amostras

Ponto de coleta	Condutividade (mS cm ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)
A	0,106	8,930	9,06	22,7
B	0,154	8,032	8,18	19,8
C	0,028	9,003	7,18	22,7
Média	0,096	8,655	8,14	21,7

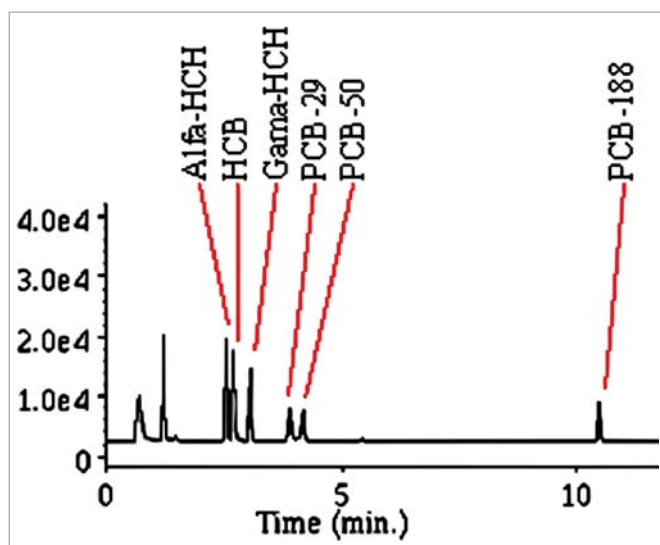


Figura 6. Cromatograma da solução padrão contendo os compostos organoclorados estudados

Compostos organoclorados nas amostras de peixes

Os resultados finais das quantificações dos compostos organoclorados nas amostras são apresentados na Tabela 4.

Verifica-se que HCB, α -HCH e PCB-200 foram encontrados em todas as amostras estudadas no ponto A. Os congêneres de PCB 29 e 50 foram detectados em apenas uma das seis amostras. A maior concentração detectada foi do composto PCB-200 ($159,50\text{ng g}^{-1}$) nas vísceras do *Astyanax*. Nesta amostra também foi detectado o congênere 188 em valor considerável ($47,47\text{ng g}^{-1}$). Os peixes do ponto A acumularam contaminantes organoclorados em maior parte nas vísceras, parte em foi determinado maior teor de lipídeos. Stefanelli *et al* (29) estudaram PCBs em peixes do mar Adriático, sendo observado que PCBs com maior grau de cloração foram detectados em maior concentração na maioria das determinações. Tais resultados são esperados, devido ao maior fator de bioconcentração* dos congêneres de PCBs mais clorados. Calheiros (30) detectou, para uma espécie de peixe em Barra Bonita (SP), Brasil, congêneres

Tabela 4. Teor de lipídeos e concentração dos compostos organoclorados estudados nas amostras de peixes dos três pontos de coleta. ND = não detectado. LOQ = limite de quantificação. t = 95%

Peixe		Lipídeos (%)	HCB	α -HCH	γ -HCH	PCB 29	PCB 50	PCB 188	PCB 200
Ponto A									
Hyp	Musculatura	2,97	$6,4 \pm 1,2$	$25,4 \pm 6,3$	$121,0 \pm 27,0$	ND	ND	ND	<LOQ
	Vísceras	7,73	$6,8 \pm 1,3$	<LOQ	$91,5 \pm 21,9$	ND	ND	ND	$25,0 \pm 7,5$
Ast	Musculatura	1,76	<LOQ	ND	$13,5 \pm 3,2$	ND	ND	<LOQ	$19,4 \pm 5,8$
	Vísceras	3,55	$2,7 \pm 0,5$	<LOQ	$85,1 \pm 20,3$	<LOQ	ND	$47,4 \pm 8,3$	$159,5 \pm 48,1$
Pim	Musculatura	2,94	<LOQ	ND	$61,9 \pm 13,8$	ND	ND	<LOQ	$78,6 \pm 23,7$
	Vísceras	3,47	$6,7 \pm 1,3$	<LOQ	$66,9 \pm 13,0$	ND	<LOQ	ND	$42,0 \pm 12,7$
Ponto B									
Hyp	Musculatura	3,37	$1,7 \pm 0,3$	<LOQ	$62,7 \pm 15,0$	ND	<LOQ	ND	<LOQ
	Vísceras	4,22	ND	ND	$19,3 \pm 4,6$	ND	<LOQ	ND	$22,4 \pm 6,8$
Ast	Musculatura	2,01	<LOQ	ND	$16,7 \pm 4,0$	ND	ND	ND	<LOQ
	Vísceras	3,56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$10,0 \pm 3,0$
Pim	Musculatura	4,13	ND	ND	$10,7 \pm 2,5$	ND	ND	ND	$17,7 \pm 5,4$
	Vísceras	4,86	ND	ND	$20,3 \pm 4,8$	ND	ND	ND	$16,9 \pm 5,1$
Cor	Musculatura	2,70	<LOQ	ND	$21,3 \pm 5,1$	ND	ND	ND	$12,8 \pm 3,9$
	Vísceras	3,58	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$12,2 \pm 3,7$
Ponto C									
Hyp	Musculatura	5,59	<LOQ	ND	$14,1 \pm 3,4$	ND	ND	ND	ND
	Vísceras	4,95	$2,2 \pm 0,4$	<LOQ	$9,0 \pm 2,1$	ND	<LOQ	ND	$4,9 \pm 1,5$
Ast	Musculatura	2,83	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ
	Vísceras	4,34	$2,3 \pm 0,4$	ND	$25,0 \pm 6,0$	ND	ND	ND	$49,9 \pm 15,1$

* O fator de bioconcentração é a razão entre a concentração do contaminante no peixe e a concentração na água.

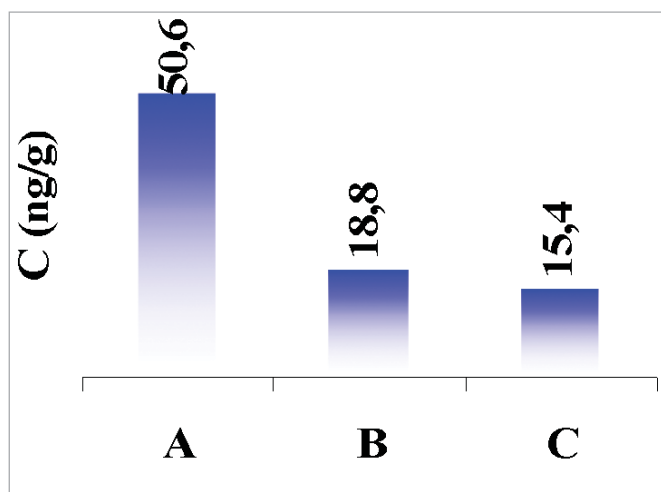


Figura 7. Concentração média de compostos organoclorados (quando quantificados) em cada ponto de estudo

do Aroclor® 1260 na ordem de 900ng g⁻¹. Os valores de concentração encontrados de PCBs neste trabalho não eram esperados, já que a área de estudo não possui fontes poluidoras prováveis de PCBs, como em regiões mais populosas e industrializadas. A detecção de pesticidas clorados era um resultado esperado, devido à prática agrícola presente nas proximidades do rio Betari (25).

Verifica-se, a partir dos dados da Tabela 4, que se detectou compostos organoclorados em menor quantidade de amostras no ponto B e também em menores concentrações em relação aos dados obtidos no rio Betari (ponto A). Tal fato pode ser explicado pela localização do rio Alambari, por se situar em ponto mais distante da zona povoada e dos locais de prática agrícola e, também, pelo fato do rio Alambari ser de menor porte em relação ao rio Betari. A maior concentração de composto organoclorado detectado foi a do γ -HCH na parte muscular do *Hypostomus* (62,7ng g⁻¹), seguida de PCB-200 nas vísceras do mesmo peixe (22,4ng g⁻¹). Verificou-se nas amostras deste ponto de estudo a tendência de acumular os contaminantes na parte muscular (com exceção de γ -HCH no *Pimelodus*), o oposto do observado nas amostras do rio Betari. Isto sugere que a menor movimentação do corpo d'água neste curso faz com que os peixes acumulem maiores reservas lipídicas e, por consequência, maior acúmulo de contaminantes na parte muscular, dependendo da espécie.

Assim como ocorreu no rio Alambari, o córrego do Fria apresentou menos amostras nas quais se detectou a presença de contaminantes organoclorados. O motivo para este fato deve-se, também, à localização do curso d'água, que está ainda mais distante da área povoada e agrícola. A maior concentração obtida foi a do congêner de PCB-200 (49,9ng g⁻¹) nas vísceras do *Astyanax* (tal acontecimento ocorreu, também, para a matriz equivalente do ponto A). Verifica-se, pelos resultados da Tabela 4, que os peixes desse ponto têm a tendência a acumular contaminantes na parte visceral (como ocorrido no ponto A), com exceção apenas do γ -HCH, detectado em maior concentração na musculatura do *Hypostomus*, sendo possível fazer uma relação com o maior teor lipídico nesta parte em relação à sua parte visceral. Nota-se que os pesticidas

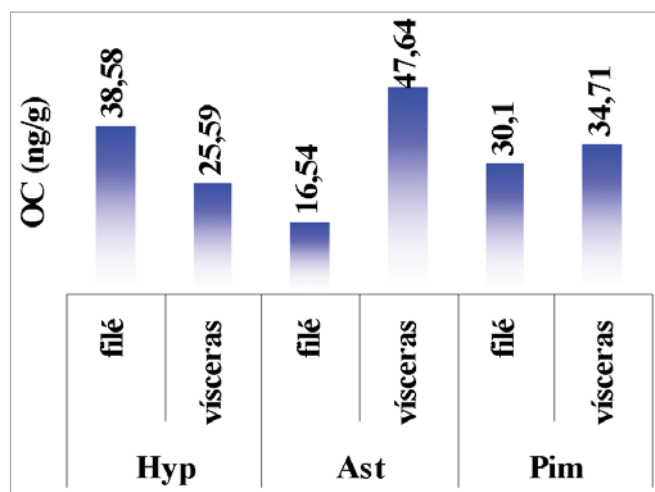


Figura 8. Concentração média dos OC quantificados em cada parte dos peixes estudados

clorados foram detectados com maior frequência em relação aos PCBs. A alta concentração encontrada de PCB-200 quando detectado, é devida ao seu alto fator de bioconcentração, consequência do alto grau de cloração do congêner.

Comparando-se os três pontos de estudo fica evidente que o local mais contaminado é o rio Betari. Como já foi mencionado, o rio Betari possui a maior vazão de água em seu curso. Além disso, recebe praticamente toda a carga de lixiviação de sua bacia. A comparação de seu impacto com as outras áreas de estudo, é apresentada na Figura 7.

A partir da figura observa-se que, ao se distanciar da área povoada, o grau de impacto diminui. No ponto B, a média da concentração de organoclorados quantificados foi de 18,8ng g⁻¹ e o mesmo parâmetro medido no ponto C (local de estudo mais distante da área povoada) teve o valor de 15,4ng g⁻¹ comprovando a diminuição do grau de impacto.

Comparando-se o grau de contaminação entre os diferentes gêneros de peixes, verifica-se que *Astyanax* e *Pimelodus* possuem a tendência de concentrar compostos organoclorados na parte visceral (Figura 8), acompanhando o valor da porcentagem de teor de lipídeos. *Hypostomus* foi exceção, obtendo-se maior concentração dos contaminantes em sua fração muscular. Tal dado sugere que o metabolismo de *Hypostomus* faz com que os contaminantes organoclorados sigam o caminho de armazenamento, passando do sangue para o fígado e os rins e se acumulando na musculatura (24). Esta tendência de *Hypostomus* vem da sua capacidade de acumular reservas lipídicas para períodos de pouca disponibilidade de alimento. Para *Astyanax* e *Pimelodus* a tendência também é a de acumulação, porém os contaminantes passam do sangue para permanecer no fígado e nos rins, ou ainda, serem excretados a partir do fígado. *Astyanax* é um peixe muito mais ativo, em relação a *Hypostomus*. *Pimelodus* é um peixe de comportamento intermediário, o que explica os valores apresentados na Figura 8.

A comparação dos resultados obtidos na determinação do teor de lipídeos nas diferentes partes dos gêneros estudados com a média da concentração de compostos organoclorados em cada parte mostra a tendência esperada das propriedades lipofílicas destes contaminantes.

Houve maior bioacumulação de OC nas vísceras (valor médio final), parte em que encontrou maior teor médio de lipídeos.

Isto mostrou que a tendência geral entre os diferentes gêneros estudados é que haja maior acumulação de contaminantes organoclorados na parte que contiver maior teor lipídico. Esta tendência não é aplicável para o estudo de uma única espécie ou gênero, já que isto depende do metabolismo de cada, isto é, uma espécie ou gênero pode ter maior tendência de acumular contaminantes organoclorados na musculatura, como ocorreu com *Hypostomus*, por exemplo.

Os valores de alguns compostos organoclorados em peixes estão acima do que é permitido para a adequada proteção da vida aquática e para o consumo humano. O valor máximo total de PCBs para o organismo inteiro e úmido é 100ngg^{-1} , valor excedido no estudo das vísceras do *Astyanax* do ponto A. Para γ -HCH, o limite máximo permitido em águas é $0,02\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações de contaminantes organoclorados que podem prejudicar o organismo do peixe podem variar de espécie para espécie. Alguns dados da literatura mostram que a dose letal (LD_{50}) em 96 horas de HCB em peixes varia de $0,05$ - $0,20\text{mg L}^{-1}$ dependendo da espécie. Para γ -HCH, a toxicidade (LD_{50} em 96 horas) pode variar de $1,7$ - $131,0\mu\text{g kg}^{-1}$. Para PCBs, verificou-se alteração do metabolismo de trutas marrons em concentrações acima de $10,0\text{mg kg}^{-1}$, valor bem acima dos encontrados, sugerindo que não possa haver problemas no metabolismo do material biológico estudado. Porém, pode ocorrer a biomagnificação nos tecidos dos consumidores destes peixes, acarretando problemas de saúde para a população que, por ventura, possa consumi-los (20,24).

PCB-200 foi detectado em mais de 89% das amostras, enquanto γ -HCH e HCB foram encontrados em 84 e 68%, respectivamente. Os outros congêneres de PCB foram detectados em menor quantidade de amostras, sendo que PCB-188 foi quantificado em apenas uma única amostra (*Astyanax* do ponto A). A tendência é que congêneres com alto grau de cloração (como PCB-200) sejam encontrados em maior concentração em relação aos congêneres de menor grau de cloração. Este fato ocorreu com a amostra de *Astyanax* do ponto A, na qual se encontrou uma concentração maior de PCB-200 em relação a PCB-188. Greizerstein *et al* (31), avaliou níveis de PCBs e pesticidas clorados em leite materno; dos congêneres estudados, os que mais contribuíram para o valor final da contaminação foram: 153, 138, 180 e 118. Del Grande (27) detectou os congêneres 5, 50, 154 e 200 nos peixes da bacia do rio Piracicaba (SP), sendo observado um aumento da concentração obtida do congênere com o grau de cloração em algumas amostras.

γ -HCH foi encontrado na maioria das amostras em altas concentrações devido ao seu provável uso em zonas agrícolas

presentes na bacia do rio Betari. Seu isômero, α -HCH, foi detectado em algumas amostras, porém em menores concentrações. Tal fato deve-se à formulação do inseticida, já que mais de 90% compreende o isômero γ -HCH, tendo como consequência maior facilidade em se detectar esse isômero em relação aos outros. Esta regra nem sempre é aplicável, já que em alguns estudos (32), os autores determinaram a presença dos isômeros α , β , γ e σ nos sedimentos da costa indiana, sendo encontrados em maior concentração os isômeros α e γ em relação a γ -HCH. A formulação do inseticida pode variar consideravelmente de país para país.

O herbicida HCB foi detectado em mais de 68% das amostras analisadas, mas em concentrações bem menores se comparadas às obtidas para γ -HCH e PCB-200. Tais dados podem sugerir menor uso desse pesticida em relação a γ -HCH na região, menor fator de bioconcentração deste composto ou, ainda, a combinação dos dois fatores.

Conclusões

O método utilizado para analisar as amostras mostrou-se eficiente para extrair os analitos, remover os interferentes e separar os contaminantes estudados em pouco tempo.

Os resultados da determinação de compostos organoclorados nos diferentes pontos de estudo (rio Betari, rio Alambari e córrego do Fria) indicam que o local mais impactado está mais próximo da zona de atividade agrícola, da parte povoada da bacia do Betari e que o grau de contaminação diminui à medida em que se aumenta a distância desses locais. Em algumas determinações, detectou-se HCB, γ -HCH e PCB-200 acima do que é permitido na legislação.

A comparação dos resultados por gênero de peixe estudado mostrou uma tendência geral do organismo do peixe em acumular contaminantes organoclorados na parte visceral, parte em que se encontrou maior média de teor de lipídeos. A exceção foi o gênero *Hypostomus*, que acumulou maior quantidade dos contaminantes na parte muscular (cuja média de teor de lipídeos na musculatura foi a maior). A partir dessas comparações pode-se relacionar o teor de lipídeos com a acumulação de compostos organoclorados, dependendo primeiramente da espécie estudada e do local de onde se realizou a coleta da amostra.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio de: CAPES, CNPq, FAPESP, Centro de Aquicultura UNESP – Jaboticabal, Instituto de Química de São Carlos – USP e Mônica R. Piovani.

Referências

1. Baird C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre, Bookman, 2002. 622p.
2. Font J, Marsal A. *Determination of organochlorine pesticides in skins and leather by gas chromatography*. **Journal of Chromatography A**, v.811, p.256-260, 1998.
3. Leonard AW, Hyne RV, Lim RP, Chapman JC. *Effect of endosulfan runoff from cotton fields on macro invertebrates in the Namoi River*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.42, p.125-134, 1999.
4. Hugla JL, Thome JP. *Effects of polychlorinated biphenyls on liver ultra structure hepatic monooxygenases, and reproductive success in the barbell*. **Ecotoxicology and**

- Environmental Safety**, v.42, p.265-273, 1999.
5. Poleksich V, Karan V. *Effects of trifluralin on carp: biochemical and histological evaluation.* **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.43, p.213-221, 1999.
 6. Nunes GS, Santos TCR, Barceló D, Pimenta AS, Ribeiro ML. *Extração por fluido supercrítico de alguns inseticidas carbamatos em amostras de batata, com determinação por HPLC / fluorescência e confirmação por HPLC / espectrometria de massas.* **Química Nova**, v.25, n.2, p.214-220, 2002.
 7. Lino CM, Silveira MIN. *Extraction and clean-up methods for the determination of organochlorine pesticide residues in medicinal plants.* **Journal of Chromatography A**, v.769, p.275-283, 1997.
 8. Sweet LI, Passino DR, Meier P, Omann GM. *Fish thymocyte viability, apoptosis and necrosis: in-vitro effects of organochlorines contaminants.* **Fish and Shellfish Immunology**, v.8, p.77-90, 1998.
 9. Krauss M, Wilcke W, Zech W. *Polycyclic aromatic hydrocarbons polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate.* **Environmental Pollution**, v.110, p.79-88, 2000.
 10. Javaroni RCA, Landgraf MD, Rezende MOO. *Comportamento dos herbicidas atrazina e aloclor aplicados em solo preparado para o cultivo da cana de açúcar.* **Química Nova**, v.22, n.1, p.58-65, 1999.
 11. Ying GG, Williams B. *Laboratory study on the interaction herbicides and sediments in water systems.* **Environmental Pollution**, v.107, p.399-405, 2000.
 12. Lino CM, Azzolini CBF, Nunes DSV, Silva JMR, Silveira MIN. *Methods for the determination of organochlorine pesticides residues in human serum.* **Journal of Chromatography B**, v.716, p.147-152, 1998.
 13. Taube J, Vorkamp K, Förster M, Hermann R. *Pesticide residues in biological waste.* **Chemosphere**, v.49, p.1357-1365, 2002.
 14. Schenk FJ, Lehotay SJ. *Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residue in food.* **Journal of Chromatography A**, v.868, p.51-61, 2000.
 15. González-Barros STC, Piñeiro MEA, Lozano JS, Yusty MAL. *Organochlorine pesticides in wolves from Galicia.* **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.45, p.247-252, 2000.
 16. Smith AG, Gangolli SD. *Organochlorine chemicals in seafood: occurrence and health concerns.* **Food and Chemical Toxicology**, v.40, p.767-779, 2002.
 17. Bisson A, Hontela A. *Cytotoxic and endocrine-disrupting potential of atrazine, diazinon, endosulfan, and mancozeb in adrenocortical steroidogenic cells of rainbow trout exposed in vitro.* **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.180, p.110-117, 2002.
 18. Smith AG, Gangolli SD. *Organochlorine chemicals in seafood: occurrence and health concerns.* **Food and Chemical Toxicology**, v.40, p.767-779, 2002.
 19. Ottaway HJ. **Bioquímica da poluição**, São Paulo, EDUSP, 1982.
 20. Tomlin C. (ed.) **The Pesticide Manual**. 10.ed. Farnham UK, Crop Protection Publications, 555p, 1994.
 21. Hartley D, Kidd H. **The Agrochemicals Handbook**. 2.ed. Nottingham, Royal Society of Chemistry, 750p, 1987.
 22. Suwalsky M, Rodriguez C, Villena F, Aguilar F, Sotomayor CP. *The pesticide hexachlorobenzene induces alterations in the human erythrocyte membrane.* **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v.65, p.205-214, 1999.
 23. Boll M, Weber LWD, Stampfl A. *The effect of α -hexachlorocyclohexane (Lindane) on the activities of liver lipogenic enzymes and serum lipids in rats.* **Naturforsch**, v.50, p.135-140, 1995.
 24. Penteado JCP, Vaz JM. *O legado das bifenilas policloradas.* **Química Nova**, v.24, n.3, p.390-398, 2001.
 25. Domingos MD. *Limnologia do rio Betari (Iporanga-SP) e a relação com o estado de conservação de sua bacia hidrográfica – subsídios para o desenvolvimento sustentável.* São Carlos, 2002. 272p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
 26. Curtis H. **Biologia**, 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1977. 964p.
 27. Del Grande M. *Determinação de compostos organoclorados, pentaclorofenol, hexaclorobenzeno e bifenilas policloradas em água, sedimento e peixes da bacia do rio Piracicaba/SP.* São Carlos, 2001. 107p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
 28. dos Santos S. *Determinação de PCBs em ambiente lacustre.* São Carlos, 2000. 90p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
 29. Stefanelli P, Di Muccio A, Ferrara F, Barbini DA, Generali T, Pelosi P, Amendola G, Vanni F, Di Muccio S, Ausili A. *Estimation of intake of organochlorine pesticides and chlorobiphenyls through edible fishes from the Italian Adriatic Sea.* **Food control**, 2003. /No prelo/.
 30. Calheiros DF. *Ecotoxicologia de compostos organoclorados persistentes em um ecossistema eutrófico: represa de Barra Bonita – SP.* São Carlos, 1993. 198p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
 31. Greizerstein HB, Stinson C, Mendola P, Buck GM, Kostyniak PJ, VENA JE. *Comparison of PCB congeners and pesticide levels between serum and milk from lactating woman.* **Environmental Research**, v.80, p.280-286, 1999.
 32. Pandit GG, Mohan Rao AM, Jha SK, Krishnaworthy TM, Kale SP, Raghy K, Murthy NBK. *Monitoring of organochlorine pesticide residues in the Indian marine environment.* **Chemosphere**, v.44, p.301-305, 2001.