

DETERMINAÇÃO DE Σ DDT ENCONTRADAS EM PEIXES COMESTÍVEIS DE DIFERENTES ÁREAS DA AMAZÔNIA BRASILEIRA

Cláudio D'Amato¹, João P. M. Torres^{1,*} & Olaf Malm¹

¹Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Centro de Ciências e Saúde, Bloco G, sala 62, subsolo. Ilha do Fundão, Cidade Universitária, CEP - 21941-902 – Rio de Janeiro, Brasil.

*E-mail: jptorres@biof.ufrj.br

RESUMO

Neste trabalho determinou-se a concentração de DDT e congêneres em amostras liofilizadas de peixes comestíveis provenientes de cinco áreas da Amazônia Brasileira, obtidas entre 1990 e 1996 em localidades da Bacia do Rio Tapajós (n=33), Bacia do Rio Madeira (n=23), Lago de Balbina (n=5) e cidade de Boa Vista (n=1), e em maio de 2002, ao longo do Rio Madeira (n=22) e Itacoatiara, no Rio Amazonas (n=20). As análises foram realizadas por cromatografia gasosa de alta resolução, em aparelho equipado com detector de captura de elétrons. As concentrações variaram de 0,6 a 150,3ng.g⁻¹ (peso úmido) entre as do primeiro período, e de abaixo dos limites de detecção a 8,9ng.g⁻¹ no 2º período, mostrando uma redução nas concentrações, além de uma mudança no perfil, que passaram de uma predominância de DDT para outra de DDE. Baseados em trabalho escrito por Marien & Laflamme (1995), sobre exposição de crianças lactentes ao DDT pela ingestão dos peixes por suas mães, que na Amazônia podem ingerir até 550 gramas por dia, os resultados indicaram que as nutrizes das localidades de Itaituba (n=4), e Boa Vista (n=1), poderiam ter concentrações de Σ DDT no leite suficientemente altas para expor seus filhos a níveis acima de Dose de Ingestão Diária Tolerável.

Palavras-chave: Amazônia, DDT (Dicloro-difenil-tricloroetano), inseticidas organoclorados, biota aquática, populações ribeirinhas e pescadores.

ABSTRACT

DETERMINATED Σ DDT IN COMMERCIAL FISHES SAMPLES FROM DISTINCT BRAZILIAN AMAZON SITES. Commercial fish samples from quatro areas in Brazilian Amazon: Boa Vista, Roraima State (n=1); Tapajós River Basin (n=33); Madeira River Basin (n=23), and Balbina Lake (n=5), Amazonas State, were collected or bought in markets between the years 1990 to 1993 and 1996. In 2002, there was a new sampling along Madeira River (n=22) again, and Itacoatiara, in the Amazon River (n=20). The analysis of the Σ DDT levels were done by high resolution gas chromatography with electron capture detector. The concentrations ranged between 0.6ng.g⁻¹ to 150.3ng.g⁻¹ (wet-weight) in Itaituba. In the more recent samples from Madeira River and Itacoatiara city, the Σ DDT levels (wet weight) ranged from no detectable levels to 8.9ng.g⁻¹, showing a reduction in the fish concentrations along the last decade. Based on estimated breast-milk levels, results indicated that mothers consuming 550g of fish.day⁻¹ in Itaituba and Boa Vista could have at this time breast milk Σ DDT concentrations sufficiently high to expose infants to levels above a proposed Tolerable Daily Intake dose of 5 x 10⁻³mg/kg/day for breastfeeding infants suggested by Marien & Laflamme (1995).

Key-words: Amazon, DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane), organochlorine pesticides, aquatic biota, riverine population, fishermen.

INTRODUÇÃO

O diclorodifeniltricloroetano (DDT) foi o mais conhecido entre os inseticidas dos organoclorados, que incluíam os derivados clorados do difenil etano (DDT) e seus metabólitos (DDE e DDD). O DDT é considerado uma das substâncias sintéticas mais utilizadas no século XX para o controle de pragas

em lavouras e em campanhas de saúde pública contra doenças tropicais transmitidas por artrópodes. Sua eficácia contra formas adultas dos mosquitos e seu prolongado efeito residual fizeram com que no período de 1946-1970 todos os programas de controle se apoiassem quase que totalmente em seu emprego (Rey 1991).

Em 1962, Rachel Carson sugeriu em seu livro

“Primavera Silenciosa”, que o amplo uso do DDT poderia ser a principal causa da redução populacional de diversas aves; muitas delas de topo de cadeia alimentar como a águia calva (*Haliaeetus leucocephalus*), animal símbolo dos EUA. Este livro é considerado a primeira manifestação ecológica contra o uso indiscriminado do DDT (Carson 1962).

A Suécia foi o primeiro país do mundo a banir o DDT e outros inseticidas organoclorados, em 1970, com base em estudos ecológicos. Pouco depois foi seguida por outros países, excetuando-se o uso em programas de controle de doenças (OMS 1982).

No Brasil, as primeiras medidas restritivas se deram em 1971 (Brasil 1971), com a Portaria n.º 356, que proibiu a fabricação e comercialização de DDT e BHC para combate de ectoparasitos de animais domésticos, mas isentou os produtos comerciais indicados como larvicidas e repelentes de uso tópico; e com a Portaria n.º 357, que proibiu em todo o território nacional o uso de inseticidas organoclorados em controle de pragas em pastagens.

Em 1998 uma Portaria da Secretaria de Vigilância Sanitária, do Ministério da Agricultura, retirou definitivamente o DDT da relação de substâncias que poderiam ser aproveitadas em atividades agropecuárias e produtos domésticos e sanitários (Brasil 1998).

No Brasil, o uso na saúde pública ficou sob responsabilidade da Fundação Nacional de Saúde (atual FUNASA), em seu Programa Nacional de Controle de Vetores. A última compra efetuada pelo órgão foi um lote de 3 mil toneladas em 1991, para o controle de *Anopheles darlingi* na Amazônia (Oliveira Filho 1997).

No Brasil, Vieira *et al.* (2001) detectaram ΣDDT (DDT + DDE + DDD) em amostras de solos, sedimentos e ovos em uma propriedade situada em Jacarepaguá, Rio de Janeiro, de uma aplicação anterior de cerca de sete e nove anos após sua última aplicação

Hoje o DDT é reconhecido como um dos doze denominados poluentes Orgânicos Persistentes - POPs (UNEP).

Reuniões conjuntas anuais da FAO/WHO exclusivamente para discutir sobre resíduos de pesticidas em alimentos, denominadas Joint FAO/WHO Meetings on Pesticides Residues- JMPR (FAO/WHO 2002), realizadas entre 1963 e 2000, discutiram os efeitos do DDT e outros poluentes em seres humanos e animais a fim

de estabelecer uma Ingestão Diária Aceitável (IDA) individualmente. Em 1994 o termo Ingestão Diária Aceitável foi mudado para Absorção Diária Tolerável Provisória (ADTP). Este termo, “provisório”, reflete uma carência de dados seguros quanto às conseqüências da exposição humana, sendo sempre encorajadas novas pesquisas a respeito. A última reunião que estabeleceu uma ADTP para ΣDDT foi realizada observando os seguintes aspectos:

1) Retenção do ΣDDT em tecido adiposo humano, e concentração do poluente no meio ambiente, dada sua estabilidade química;

2) Presença de ΣDDT em leite (humano e de animais) ingerido por crianças, a possibilidade de maiores problemas para neonatos, que têm capacidade relativamente pequena para depurar compostos químicos;

3) Potencial capacidade carcinogênica de ΣDDT para humanos, dada sua capacidade de induzir hepatomas em camundongos de laboratório, quando em grandes doses.

Baseada em observações em animais de laboratório, a Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (2002), estimou uma dose de Ingestão Diária Tolerável Provisória de 0,01mg/kg/dia.

Baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos, Mariën & Laflamme (1995) recomendaram uma concentração máxima de ingestão diária tolerável de DDT, para proteção da saúde de populações especialmente sensíveis, como neonatos e lactentes, de 5×10^{-3} mg/kg/dia. No mesmo trabalho, os autores concluíram que as mães que se alimentavam regularmente dos peixes do rio Yakima, Estado de Washington-EUA, tinham concentrações de DDT no leite suficientemente altas para expor seus filhos a dosagens de DDT acima da ingestão diária tolerável. As concentrações médias nas duas espécies de peixes estudadas eram de 0,84mg/kg e 1,63mg/kg e a ingestão pelos filhos lactentes foi calculada em 0,02mg/kg.dia.

OBJETIVOS

Tendo em vista a ausência de dados bibliográficos sobre ΣDDT na Amazônia em aspectos relativos à contaminação ambiental, alimentar e exposição humana, os objetivos deste trabalho foram determinar as concentrações em amostras de peixes comestíveis da região, em

maio de 2002, e fazer uma comparação com amostras coletadas anteriormente, a fim de verificar a variação no tempo, estimar a ingestão pelos seres humanos e principalmente em grupos de risco específicos, como bebês lactentes, de acordo com a literatura disponível.

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAGEM

As amostras de peixes comestíveis analisadas neste trabalho foram obtidas em diversas localidades da região Amazônica. Estas amostras foram obtidas em dois períodos, o primeiro um grupo proveniente do banco de amostras do Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca, UFRJ, utilizadas anteriormente em trabalhos para determinação de mercúrio total e orgânico (Akagi *et al.* 1994, Akagi *et al.* 1995, Malm *et al.* 1995a, Malm *et al.* 1995b, Malm *et al.* 1997, Kherig *et al.* 1998, Kherig & Malm 1998), e oriundas de várias localidades (Quadro I).

O segundo grupo foi obtido em coletas realizadas

em maio de 2002 ao longo do Rio Madeira (Quadro II), onde os peixes foram em sua maioria comprados no comércio das cidades e de pescadores de duas comunidades ribeirinhas e na cidade de Itacoatiara, situada na margem norte do Rio Amazonas. Uma das amostras foi pescada com vara pela equipe. Todas as localidades situavam-se no Estado do Amazonas. Foram registrados data de coleta, local, peso e comprimento de cada amostra, e nomes popular e científico (espécie). Os peixes foram eviscerados e tiveram cabeça e nadadeiras retiradas. Nos de maior tamanho, recortou-se um segmento da musculatura dorsal longitudinal junto ao opérculo, em torno de 5 x 10 x 5cm, conforme técnica prescrita pela FAO (Dybern 1983). Em seguida foram envoltos em papel alumínio e embalados em sacos plásticos, etiquetados com nome popular, procedência e data. Foram então guardados em recipientes isotérmicos em temperatura próxima a 0°C, e depois freezer, onde ficaram até seu envio ao Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca da UFRJ, e estocados a cerca de -15°C até o dia de sua liofilização.

Quadro I. Localidades das coletas de amostras e época de coleta.

Localidade e época de coleta
<p><u>Bacia do Rio Madeira</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Manicoré, AM (n = 1); outubro/1990. - Humaitá, AM (n = 10); outubro/1991 e agosto/1993. - Porto Velho e arredores, RO (n = 12), outubro/1991 e agosto/1993. <p><u>Cidade de Boa Vista, RR</u> (n=1), outubro/1991.</p> <p><u>Bacia do Rio Tapajós</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Alta Floresta, Rio Teles Pires, MT (n = 8); janeiro/1991, setembro/1993 e janeiro/1996. - Itaituba, PA (n = 4); março/1991. - Santarém, PA (n = 7); agosto/1991 e setembro/1993. - Brasília Legal, PA (n = 7); agosto/1992. - Rio Rato, PA (n = 2); novembro/1992. - Jacareacanga, PA (n = 5; março e setembro/1993. <p><u>Lago de Balbina, AM</u> (n = 5); março/1996.</p>

Quadro II. Localidade das coletas de amostras de maio de 2002.

<u>Rio Madeira</u>
- Humaitá (n=2)
- Novo Aripuanã (n=1)
- Comunidade de Vila do Caiçara, município de Borba (n=4)
- Nova Olinda do Norte (n 10)
- Comunidade de Santo Antonio da Boca do Madeira, município de Nova Olinda do Norte (n=6).
<u>Rio Amazonas</u>
- Itacoatiara (n=20)

ANÁLISES

Foi utilizado um método de extração e análise de organoclorados em sedimentos, adaptado para peixes (Japenga *et al.* 1987), que consistiu em extração quantitativa dos poluentes da matriz liofilizada, purificação dos extratos orgânicos (“clean-up”), visando remover compostos que interfeririam na análise, e na quantificação por cromatografia gasosa de alta eficiência, com o cromatógrafo Shimadzu 14 B com detector de captura de elétrons (⁶³Ni).

CÁLCULOS DE CONCENTRAÇÕES

As concentrações, de DDT e seus metabólitos e outros organoclorados, podem ser expressas nas seguintes formas:

- Concentração na matéria seca (peixe liofilizado)
- Concentração por peso úmido
- Concentração na gordura

O software Borwin apresenta os resultados das concentrações (ng.g⁻¹) em termos de matéria liofilizada, isto é, de matéria seca. Dividindo-se os resultados pelo peso da amostra obtemos estas concentrações, baseado no fato de a amostra ser composta de 100% de matéria seca por estar liofilizada.

Para se calcular as concentrações por peso úmido, que é a ingerida por seres humanos, multiplica-se o valor encontrado pela fração porcentual da matéria seca de cada amostra. Este foi calculado mediante a pesagem de cada amostra individualmente, antes e após a liofilização. A diminuição do peso é a água que evaporou, deixando apenas a matéria seca.

Para se calcular a concentração na gordura (μg.g⁻¹), multiplica-se o peso úmido, em gramas, da amostra

utilizada na análise, pela concentração por peso úmido (em μg.g⁻¹), e divide-se pelo peso da gordura (g) (Jensen *et al.* 1983):

$$[\text{Gordura}] = \frac{[\text{DDT}] \text{ peso úmido em } \mu\text{g.g}^{-1} \times \text{Peso úmido da amostra em g}^*}{\text{Peso de gordura da amostra em g}^{**}}$$

(*) Para se calcular o peso úmido (total) da amostra, faz-se uma regra de três, multiplicando o peso da amostra liofilizada por 100, e dividindo pelo número da fração porcentual da matéria seca.

(**) Para se calcular o peso da gordura, multiplica-se o peso da amostra liofilizada, utilizada na análise, pela fração porcentual da gordura da mesma.

LIMITES DE DETECÇÃO

Os limites de detecção foram calculados com base no desvio padrão dos “brancos” de cada composto multiplicado por dois (2), e estão apresentados no Quadro III.

Quadro III. Limites de detecção determinados para os congêneres de ΣDDT (ng.g⁻¹).

Congêneres	Limite de detecção
<i>pp'</i> -DDD	0,53
<i>op'</i> -DDT	1,31
<i>op'</i> -DDE	1,44
<i>pp'</i> -DDE	1,94
<i>pp'</i> -DDT	1,97

COMPARAÇÃO COM AMOSTRAS CERTIFICADAS

Foi feita análise de material de referência certificado que consistia de amostras liofilizadas de peixe, provenientes da Agência Internacional de Energia Atômica - IAEA, para um exercício de comparação entre diversos laboratórios no mundo. De acordo com a IAEA, o desempenho do Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca, local da realização deste trabalho, foi considerada aceitável para análise de todos os organoclorados (Villeneuve *et al.* 1999, Torres *et al.* 2002).

ESTIMATIVA DA EXPOSIÇÃO AO DDT EM ADULTOS E BEBÊS LACTENTES

Para se calcular a estimativa da exposição, é necessário estimar a concentração, de ΣDDT nos peixes (ng/g de peso úmido), ingestão diária de peixe contaminado, o peso corporal das mães, a

concentração de Σ DDT no leite materno resultante desta ingestão, o teor de gordura do leite, a ingestão diária pelo neonato deste leite, e seu peso corporal.

A estimativa da exposição a DDT neste trabalho foi calculada com base no trabalho de Marien & Laflamme (1995). Baseados em trabalhos toxicológicos de Eriksson *et al.* (1990a, 1990b, 1992) sobre a ação do DDT sobre o sistema nervoso de camundongos recém-nascidos, que ainda encontram-se em estágio inicial de formação, propuseram uma Ingestão Diária Tolerável (IDT) para bebês lactentes, dividindo por 100 a dose aguda letal para camundongos de $0,5\text{mg}\cdot\text{kg}\cdot\text{dia}^{-1}$. Ou seja: de $5 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{kg}/\text{dia}$.

Baseado neste trabalho, fez-se uma estimativa da exposição dos consumidores dos peixes das regiões pesquisadas, considerando que o peixe é um importante alimento dos habitantes da região amazônica, com um consumo anual médio em certas localidades de 550 gramas por pessoa por dia (Batista *et al.* 1998).

INGESTÃO DIÁRIA ESTIMADA

$$\text{IDM} = (\text{CP} \times \text{IP})/\text{PC}$$

Sendo, IDM = Ingestão Diária das Mães ($\text{mg}/\text{kg}/\text{dia}$), CP = Concentração de DDT nos peixes ($\mu\text{g}/\text{g}$), IP= Ingestão de peixe por dia (kg/dia), PC = Peso corporal da mulher (kg).

A concentração de peixes (CP) em localidades com mais de duas amostras pode ser estimada pela média ou pela mediana.

Para estimar a quantidade de peixe ingerida por dia (IP), utilizou-se o descrito por Batista *et al.* (1998), de $0,550\text{kg}$ por dia. Aqui pode estimar-se a Ingestão Diária Tolerável Provisória, proposta pela FAO/WHO, de $0,01\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de peso corporal em adultos.

Para a posterior estimativa da exposição dos bebês, estimamos em 60kg o peso das mães.

CONCENTRAÇÕES LIPÍDICAS DE DDT NO LEITE MATERNO (CLLM)

A ingestão diária pela criança do Σ DDT depende da concentração presente no leite materno. Marien & Laflamme (1995) basearam-se em um estudo de Durhan *et al.* (1965), que determinaram uma relação

entre ingestão diária de Σ DDT e concentração no tecido adiposo, com a seguinte relação linear:

$$\text{Ln} [\text{Tec Adiposo}] = 0.7 \text{Ln ID} + 3$$

Onde, Ln [Tec Adiposo] é a concentração logarítmica neperiana de Σ DDT no tecido adiposo ($\mu\text{g}/\text{g}$), e Ln ID é a concentração logarítmica neperiana da ingestão diária ($\text{mg}/\text{pessoa}/\text{dia}$).

Por sua vez, Wolff (1983) afirmou que as proporções dos organoclorados entre o tecido adiposo e a gordura do leite aproximam-se de 1. Utilizando esta relação para a determinação de Σ DDT no leite materno, a concentração poderá ser estimada pela seguinte fórmula:

$$\text{Ln CLLM} = 0,7 \text{Ln} (\text{IDM} \times \text{PC}) + 3$$

INGESTÃO DIÁRIA PELAS CRIANÇAS LACTENTES (IDC)

Calculando se o exponencial da concentração lipídica de Σ DDT no leite materno (CLLM) ($\mu\text{g}/\text{g}$), a ingestão pelas crianças lactentes será determinada pela seguinte expressão:

$$\text{IDC} = \text{CLLM} \times \text{CL} \times \text{GL}/\text{PC}$$

Onde CL é o consumo diário de leite (kg), GL é a porcentagem de gordura do leite (g/dl) e PC é o peso corporal da criança (kg).

Neste trabalho, estimou-se o teor de gordura do leite materno em 3%. O consumo diário de leite materno em 1kg e o peso dos bebês lactentes em $4,5\text{kg}$.

RESULTADOS

Considerando os períodos de coleta de amostras, sendo o 1º o dos anos de 1990, 1991, 1993 e 1996, e o 2º, de maio de 2002, verificou-se consideráveis reduções nas concentrações e aumento na proporção do congêneres DDE.

As tabelas I a VI apresentam os resultados encontrados na amostras de peixes, de acordo com a localidade, data de coleta e concentrações por peso seco, peso úmido e na gordura.

Na Tabela I temos as concentrações encontradas na única amostra obtida em Boa Vista. Seu nível é

Tabela I. Níveis de ΣDDT e percentual de congêneres encontrados em traíra (*Hoplias malabaricus*) em amostras coletadas em Boa Vista, RR, outubro de 1991. (Concentrações expressas em: * ng.g⁻¹; ** μg.g⁻¹).

<i>o,p'</i> ⁺ <i>p,p'</i> ⁻ DDT	<i>o,p'</i> ⁺ <i>p,p'</i> ⁻ DDE	<i>p,p'</i> ⁻ DDD	ΣDDT*	Conc. por peso úmido*	Conc. na gordura**
52,0	11,7	3,6	67,3	16,8	4,21
77,2 %	17,4 %	5,4 %	100 %		

Tabela II. Níveis de ΣDDT encontrados em peixes da Bacia do Rio Tapajós, MT e PA. [Códigos para as áreas das amostras: 1. Alta Floresta, Rio Teles Pires jan 91, set 93, jan 96 (n=7); 2. Itaituba, mar 91 (n=4); 3. Santarém, ago 91 e set 93 (n=7); 4. Brasília Legal, ago 92 (n=7); 5. Rio Rato, nov 92 (n=2); 6. Jacareacanga, mar e set 93 (n= 6)].

Áreas amostradas	<i>o,p'</i> ⁺ <i>p,p'</i> ⁻ DDT	<i>o,p'</i> ⁺ <i>p,p'</i> ⁻ DDE	<i>p,p'</i> ⁻ DDD	ΣDDT*	Conc./peso úmido*	Conc. na gordura**
1.	56,5 ± 3,6	34,2 ± 30,1	15,0 ± 20,0	105,7 ± 97,6	26,0 ± 25,5	1,43 ± 1,59
2.	111,2 ± 74,5	59,2 ± 24,4	59,9 ± 50,1	230,3 ± 127,9	73,4 ± 56,4	2,94 ± 1,40
3.	20,1 ± 6,6	9,2 ± 5,5	2,4 ± 2,2	31,7 ± 13,6	7,9 ± 3,6	0,55 ± 0,25
4.	13,2 ± 15,1	10,4 ± 9,3	5,2 ± 6,3	28,8 ± 29,9	8,6 ± 11,9	0,29± 0,29
5.	10,3	4,1	1,9	16,3	3,5	0,25
6.	20,1 ± 16,0	5,5 ± 5,4	0,8 ± 0,9	26,4 ± 18,9	6,4 ± 4,6	0,58 ± 0,51
Total						
Média ± desvio padrão	36,8 ± 47,0	19,8 ± 24,3	12,3 ± 25,8	68,9 ± 91,1	19,3 ± 30,5	0,96 ± 1,21
Mediana	20,3	10,0	2,2	31,0	6,7	0,50
% de congêneres	53,4	28,8	17,8	100		

(Concentrações expressas em: * ng.g⁻¹; ** μg.g⁻¹).

Tabela III. Níveis de ΣDDT encontrados em peixes da Bacia do Rio Madeira, RO e AM. [Códigos para as áreas de coleta das amostras: 1. Manicoré, out 90 (n=1)***; 2. Humaitá, out 90 e ago 93 (n =10)**** e 3. Porto Velho, out 91 e ago 93 (n =12)].

Localidades amostradas	<i>o,p'</i> ⁺ <i>p,p'</i> ⁻ DDT	<i>o,p'</i> ⁺ <i>p,p'</i> ⁻ DDE	<i>p,p'</i> ⁻ DDD	ΣDDT*	Conc. /peso úmido*	Conc. na gordura**
1.	12,5	8,3	11,7	32,5	9,9	0,47
2.	19,4 ± 11,0	13,0 ± 8,7	4,3 ± 3,8	36,8 ± 21,1	8,4 ± 4,8	0,97 ± 0,86
3.	42,8 ± 54,8	28,1 ± 25,4	12,5 ± 15,8	83,4 ± 92,0	21,2 ± 24,9	1,34 ± 1,24
Total						
Média ± desvio padrão	31,3 ± 41,2	20,7 ± 20,5	8,9 ± 12,2	60,9 ± 70,7	15,2 ± 19,0	1,22 ± 1,08
Mediana	16,7	13,8	4,4	32,5	9,9	0,98
% de congêneres	51,4	34,0	14,6	100		

Concentrações expressas em: * ng.g⁻¹; ** μg.g⁻¹. ***Amostra composta por 2 peixes da mesma espécie; ****Uma das amostras foi composta por um pool de 5 peixes da mesma espécie.

Tabela IV. Níveis de Σ DDT encontrados em peixes do Lago de Balbina, AM (n = 5)

	<i>o,p'</i> + <i>p,p'</i> - DDT	<i>o,p'</i> + <i>p,p'</i> - DDE	<i>p,p'</i> - DDD	Σ DDT	Conc./ peso úmido	Conc. na gordura ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)*
Média \pm desvio padrão	4,4 \pm 4,7	2,2 \pm 3,2	1,5 \pm 0,4	6,9 \pm 6,4	1,6 \pm 1,5	0,12 \pm 0,09
Mediana	2,0	1,4	0,0	2,72	0,7	0,77
% de congêneres	64,1	31,5	4,4	100 %		

*A gordura é expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

considerado suficientemente alto para expor bebês lactentes de mães consumidoras.

Na Tabela II encontram-se os níveis detectados ao longo da bacia do Rio Tapajós. Itaituba foi o local onde se verificou a maior concentração entre todas as localidades estudadas, seguida de Alta Floresta.

Na Tabela III vemos as concentrações encontradas nas localidades do Rio Madeira, em que Porto Velho foi a localidade com a maior contaminação. Comparado em sua totalidade com o Rio Tapajós, nota-se um maior valor mediano em concentração por peso úmido, bem como maior valor médio e mais uniforme por concentração na gordura, apesar da média das amostras de Porto Velho serem inferiores a Itaituba e Alta Floresta.

Na Tabela IV vemos os níveis encontrados em Balbina, coletadas em 1996, que apresentaram valores mais baixos que as anteriores.

Nas Tabelas V e VI temos o resultado encontrado nas análises das amostras obtidas em maio de 2002 ao longo do Rio Madeira e Itacoatiara, respectivamente. Verifica-se uma redução considerável de Σ DDT e maior proporção do congêneres DDE.

Na Tabela VI também verifica-se uma redução considerável nos níveis de Σ DDT em relação aos das amostras coletadas nos anos 90, apresentando valores próximos aos coletados nas localidades do Rio Madeira. O que se nota é uma proporção maior, praticamente o dobro de DDD entre os congêneres em relação ao Rio Madeira.

Tabela V. Níveis de Σ DDT encontrados em peixes da Bacia do Rio Madeira, AM em 2002. [Códigos para as áreas de coleta das amostras: 1. Humaitá (n=2); 2. Novo Aripuanã (n=1); 3. Vila do Caiçara (n=4); 4. Nova Olinda do Norte (n=10); 5. Santo Antonio da Boca do Madeira (n=5).]

Áreas Amostradas	<i>o,p'</i> + <i>p,p'</i> - DDT	<i>o,p'</i> + <i>p,p'</i> - DDE	<i>p,p'</i> - DDD	Σ DDT	Conc./peso úmido	Conc. na gordura ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)*
1.	7,2	4,4	ND*	11,6	2,6	0,28
2.	ND*	14,9	ND*	14,9	3,0	0,47
3.	2,6 \pm 3,0	8,6 \pm 17,3	1,1 \pm 1,0	12,3 \pm 20,3	2,8 \pm 4,2	0,19 \pm 0,31
4.	1,1 \pm 1,3	0,5 \pm 1,4	0,8 \pm 1,2	2,4 \pm 3,2	0,7 \pm 1,1	0,06 \pm 0,1
5.	1,6 \pm 2,7	2,7 \pm 2,0	0,3 \pm 0,4	4,6 \pm 3,5	1,1 \pm 0,8	0,05 \pm 0,031
Total						
Média \pm desvio padrão	2,0 \pm 3,0	3,5 \pm 7,8	0,6 \pm 0,9	6,1 \pm 9,5	1,4 \pm 2,0	0,12 \pm 0,19
Mediana	0,7	ND**	0,3	2,3	0,6	0,04
% de congêneres	33,2	56,9	9,9	100%		

*A gordura é expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; **ND: Abaixo do limite de detecção.

Tabela VI. Níveis de ΣDDT encontrados em peixes provenientes de Itacoatiara, AM (n = 20)

	<i>o,p'</i> + <i>p,p'</i> - DDT	<i>o,p'</i> + <i>p,p'</i> - DDE	<i>p,p'</i> - DDD	ΣDDT	Conc. por peso úmido	Conc. na gordura ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) [*]
Média \pm desvio padrão	1,6 \pm 2,8	2,4 \pm 2,2	1,0 \pm 1,2	4,9 \pm 4,3	1,4 \pm 1,3	0,077 \pm 0,07
Mediana	ND**	2,1	0,3	5,3	1,5	0,09
% de congêneres	31,8	48,3	19,9	100 %		

*A gordura é expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; ** ND: Abaixo do limite de detecção.

DISCUSSÃO

As amostras estudadas nesse trabalho consistiram de peixes comestíveis encontradas ao longo dos rios pesquisados. As concentrações, em relação ao peso úmido, foram inferiores ao encontrado por outros autores (Henry *et al.* 1998, Wanwright *et al.* 2001).

Concentrações semelhantes às encontradas neste trabalho foram verificadas em tilápias (*Tilapia mossambica*) em Hong Kong, tanto em peso seco quanto em peso úmido (Zhou *et al.* 1999). O mesmo se verificou em sete espécies de peixes da Baía de São Francisco (Davis *et al.* 2002).

El Nemr & Abdallah (2004) encontraram concentrações maiores que as deste trabalho em peixes de várias localidades do litoral egípcio, com prevalência de DDE.

Antunes & Gil (2004), em Portugal, encontraram níveis maiores que os por nós verificado nas amostras coletadas em 2002, porém menores que as obtidas nas amostras de Itaituba e algumas amostras isoladamente.

Não se verificou evidências de biomagnificação, tal qual em trabalho anterior de Shailaja & Nair realizado na Índia (1997), onde as concentrações em peixes marinhos estavam relacionadas à época das chuvas, que carregam esses contaminantes da terra para o mar. Na Tailândia, Kumblad *et al.* (2001), também verificaram que os maiores níveis foram encontrados em peixes herbívoros e não de topo de cadeia. Isto seria sugestivo que o comportamento do DDT e metabólitos não seria o mesmo apresentado por outros poluentes orgânicos persistentes.

Alguns autores apontam a ação de fatores abióticos, como radiação solar e elevadas temperaturas, causas de baixas concentrações, ao acelerar o processo de degradação (Samuel & Pillai 1989). De fato, trabalhos realizados no Mar Báltico, onde o DDT teve seu uso banido a mais tempo, os peixes apre-

sentaram concentrações maiores (Bignert *et al.* 1998, Bignert 1999).

Altas temperaturas causam a volatilização dos organoclorados e seu transporte para regiões mais frias, processo este denominado destilação global (Simonich & Hites 1995, Wania & Mackay 1996).

Mas fatores bióticos, como biomassa e produção primária em um ecossistema aquático, também influenciam as concentrações no meio (Taylor *et al.* 1991, Larsson *et al.* 1992). E uma alta produtividade biológica também pode exacerbar a sedimentação da matéria particulada, bem como o seqüestro dos poluentes para os sedimentos (Larsson *et al.* 1992, Gunnarsson *et al.* 1995). Além disso, aumenta a degradação biológica (Olsson & Jensen 1975).

Neste trabalho a concentração encontrada nas amostras provenientes de Alta Floresta, que fica à margem do Rio Teles Pires, assim chamado antes de se juntar ao Rio Juruena e tornar-se no Rio Tapajós, apresentou média maior que as das localidades do Rio Madeira, indicando uma possível diferença na produtividade primária entre estes dois ambientes.

Verificou-se uma redução temporal nas concentrações de ΣDDT nas amostras do Rio Madeira, com uma redução de média $15,2 \pm 19,2\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e mediana $9,9\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para $1,4 \pm 19,2\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e mediana $0,6\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, indicando uma redução de mais de dez vezes na concentração. Nas amostras obtidas em Humaitá, no entanto, embora tenha se verificado uma redução na concentração de ΣDDT, a proporção de DDT continuou sendo a prevalente indicando uma possibilidade de uso ainda corrente.

Nos dois períodos estudados verificou-se a redução quantitativa de ΣDDT e um aumento proporcional do congênere DDE, indicando uma biotransformação, por ação biótica ou abiótica (OMS 1982). Isto se verifica em relação às concentrações obtidas no primeiro período, no Rio Madeira, Rio Tapajós, Boa Vista e Balbina.

Tabela VII. Ingestão estimada de Σ DDT (peso úmido) em crianças lactentes, acima de 0,005 mg/kg/dia

Localidade	Mediana de Σ DDT (mg/kg de peso úmido)	Ingestão diária pelas crianças mg/kg/dia
Itaituba (n = 4)	6,27 X 10 ⁻²	1,27 x 10 ⁻²
Boa Vista (n=1)	1,68 X 10 ⁻²	5,68 x 10 ⁻³

Entretanto, as amostras coletadas no lago da represa de Balbina, em 1996, apresentaram resultados apenas ligeiramente mais altos que os verificados em 2002, apesar de o DDT ser o congênere predominante. Mas a mediana da concentração por peso úmido, que é a ingerida pelos consumidores, foi o dobro nas amostras de Itacoatiara, apresentando 1,5 contra 0,7ng.g⁻¹.

Em relação à estimativa de exposição ao Σ DDT em adultos e bebês lactentes, verifica-se que em nenhuma das localidades, em ambos os períodos, as amostras apresentaram concentração em que a ingestão diária tolerável de 0,01mg.kg⁻¹ de peso corporal, fosse ultrapassada. No entanto, segundo Marien & Laflamme (1995), verificou-se que houve amostras em que a quantidade presente ainda poderia levar à exposição de bebês lactentes cujas mães ingerissem estes peixes, pois a lactação é uma importante via de eliminação de DDT e seus congêneres (Furberg *et al.* 2002, Polder *et al.* 2002, Turusov *et al.* 2003). De acordo com o cálculo de exposição proposto por Marien & Laflamme (1995), as concentrações medianas detectadas nas amostras de Itaituba e na amostra de Boa Vista, apresentaram níveis que poderiam comprometer a saúde de bebês lactentes cujas mães ingerissem a quantidade de carne de peixe de 550 gramas (Batista *et al.* 1998), conforme pode ser visto na tabela VII. Tendo em vista o pequeno número de amostras, estudos mais detalhados deveriam ser realizados.

E certas amostras, isoladamente, de Alta Floresta, Porto Velho e de Humaitá no primeiro período também apresentaram níveis que levavam a uma ingestão diária de crianças acima de 5 x 10⁻³mg/kg/dia, embora no rol de dados pesquisados, as medianas não apresentam níveis considerados perigosos.

Para se ter uma melhor compreensão das exposições de crianças lactentes nas áreas estudadas, assim como em outras localidades da Amazônia, onde o peixe é a principal fonte de proteína, seria importante proceder-se a uma pesquisa objetiva de dados como peso corporal das mães e crianças, quantidades mais

exatas de peixe ingerida por dia, teor de gordura do leite materno e quantidade de leite ingerida pelos bebês. Dados igualmente importantes seriam: número de parições, hábitos alimentares, tempo de residência no local e ocupação das populações ribeirinhas a serem estudadas.

AGRADECIMENTOS: Este estudo contou com apoio do CNPq (PPG-7), da CAPES e da Escola de Medicina de Mont Sinai (EUA) através do Grant 1D43TW000640 (Fogarty-NIH).

REFERÊNCIAS

- AKAGI, H.; KINJO, Y.; BRANCHES, F.; MALM, O.; HARADA, M.; PFEIFFER, W.C. & KATO, H. 1994. Methylmercury pollution in Tapajos River Basin, Amazon. *Environmental Science*, 3(1): 25-32.
- AKAGI, H.; MALM, O.; KINJO, Y.; HARADA, M.; BRANCHES, F.J.P.; PFEIFFER, W.C. & KATO, H. Methylmercury pollution in the Amazon Brazil. 1995 *Science of the Total Environment*, 175(2): 85- 92.
- ANTUNES, P. & GIL, O. 2004. PCB and DDT contamination in cultivated and wild sea bass from Rio de Aveiro, Portugal. *Chemosphere*, 54(10): 1503-1507.
- BATISTA, V.S.; INHAMUNS, A.J.; FREITAS, C.E.C. & FREIRE-BRASIL, D. 1998. Characterization of the fishery in river communities in thre Low-Solimões/high Amazon region. *Fisheries Management and Ecology*, 5(5): 419-435.
- BIGNERT, A.; OLSSON, M.; PERSSON, W.; JENSEN, S.; ZAKRISSON, S.; LITZEN, K.; ERIKSSON, U.; HÄGGBERG, L. & ALSBERG, T. 1998. Temporal trends if organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environmental Pollution*, 99: 177-198.
- BIGNERT, A. 1999. Comments concerning the National Swedish Monitoring programme in Marine Biota. Contaminant Research Group., Swedish Museum of Natural History, Stockholm, Sweden. *In: Annual Report to the Department of National Monitoring, Swedish Environment Protecton Agency*
- BRASIL. Ministério da Agricultura. *Diário Oficial da União*, 15 out 1971. Portaria nº 356. Brasília, Seç. 1, p. 8318.

- BRASIL. Ministério da Agricultura. *Diário Oficial da União*, 15 out 1971. Portaria nº 357, Brasília, Seç. 1, p. 8318.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. *Diário Oficial da União*. 21 jan 1998. Portaria nº 11, Brasília, nº 14-E, seç. 1, p.2.
- CARSON, R. 1962. *Silent Spring*. Houghton Mifflin Company. New York.
- DAVIS, J.A.; MAY, M.D.; GREENFIELD, B.K.; FAIREY, R.; ROBERTS, C.; ICHIKAWA, G.; STOELTING, M.S.; BECKER, J.S. & TJEERDEMA, R.S. 1997. Contaminant concentrations in sport fish from San Francisco Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 44(10): 1117-1129.
- DYBERN, B.I. 1983. Field Sampling and Preparation of Subsamples of Aquatic Organisms for Analyses of Metals and Organochlorines. Pp.1-13. In: FAO Fisheries Technical Paper No. 212. Manual of Methods in Aquatic Environment Research. Part 9 - Analyses of Metals and Organochlorines in Fish, Rome.
- EL NEMR, A. & ABDALLAH, A.M. 2004. Organochlorine contamination in some marketable fish in Egypt *Chemosphere*, 54(10): 1503-1507.
- ERIKSSON, P.; ARCHER, T. & FREDRIKSSON, A. 1990a. Altered behaviour in adult mice exposed to single low dose of DDT and its fatty acid conjugate a neonates. *Brain Research*, 514(1): 141-142.
- ERIKSSON, P.; NILSSON-HAKANSSON, L.; NORDBERG, A.; ASPBERG, A. & FREDRIKSSON, A. 1990b. Neonatal exposure to DDT AND its fatty acid conjugate: effects on cholinergic behavioural variables in the adult mouse. *Neurotoxicology*, 11: 345-354.
- ERIKSSON, P.; AHLBOM, J. & FREDRIKSSON, A. 1992. Exposure to DDT during a defined period in neonatal life induces permanent changes on brain muscarinic receptors and behaviour in adult mice. *Brain Research*, 582(2): 277-281.
- FAO/WHO. 2002. (Joint FAO/WHO meetings on pesticide residues). Pesticide residues in food 2000: DDT. Monog. nº. 972. <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v00pr03.htm>, consultado em 12/01/2003.
- FURBERG, A.S.; SANDANGER, T.; THUNE, I.; BURKOW, I.C. & LUND, E. 2002. Fish consumption and plasma levels of organochlorines in a female in Northern Norway. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(1): 15-181.
- GUNNARSSON, J.; BROMAN, D.; JONSON, P.; OLSSON, M. & ROSENBERG, R. 1995. Interactions between eutrophication and contaminants: towards a new research concept for the European Aquatic Environment. *Ambio*, (2): 383- 385.
- HENRY, K.S.; KANNAN, K.; NAGY, B.W.; KEVERN, N.R.; ZABIK, M.J. & GIESY, J.P. 1998. Concentrations and hazard assessments of organochlorine contaminants and mercury in smallmouth bass from a remote lake at the upper peninsula of Michigan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 34(1): 81-86.
- JAPENGA, J; WAGENAAR, W.J.; SMEDES, F. & SALOMONS, W. 1987. A new rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micro pollutants in sediments: application in two estuarine sediment samples. *Environmental Technology Letters*, 8: 9-20.
- JENSEN, S.; REUTERGARDH, L. & JANSSON, B. 1983. Analytical Methods for Measuring Organochlorines and Methyl Mercury by Gas Chromatography. Pp.21-33. In: FAO Fisheries Technical Paper N. 212. Manual of Methods in Aquatic Environment Research. Part 9 - Analyses of Metals and Organochlorines in Fish, Rome.
- KHERIG, H.A., MALM, O.; AKAGI, H.; GUIMARÃES, J.D.R. & TORRES, J.P.M. 1998. Methyl mercury in fish and hair samples from the Balbina Reservoir, Brazilian Amazon. *Environmental Research*, 77(2): 84-90.
- KHERIG, H.A. & MALM, O. Methyl mercury in fish as tool for understanding the Amazon mercury contamination 1998. *Applied Organometallic Chemistry*, 13: 689-696.
- KUMBLAD, L.; OLSSON, A.; KOUTNY, V. & BERG, H. 2001. Distribution of DDT residues in fish from the Songkhla Lake, Thailand. *Environmental Pollution*, 112: 193-200.
- LARSSON, P.; COLLVIN, L.; OKLA, L. & MEYER, G. 1992. Lake productivity and water chemistry as governors of the uptake of persistent pollutants in fish. *Environmental Science and Technology*, 29: 346-352.
- MALM, O.; BRANCHES, F.J.P.; AKAGI, H.; CASTRO, M.; PFEIFFER, W.C.; HARADA, M.; BASTOS, W.R. & KATO, H. 1995a. Mercury and methylmercury in fish and human air from the Tapajós river basin, Brazil. *Science of the Total Environment*, 175(2): 141-150.
- MALM, O.; CASTRO, M.B.; BASTOS, W.R.; BRANCHES, F.J.P.; GUIMARÃES, J.R.D.; ZUFFO, C.E. & PFEIFFER, W.C. 1995b. An assessment of Hg pollution in different gold mining areas, Amazon Brazil. *Science of the Total Environment*, 175(2): 127-140.
- MALM, O.; GUIMARÃES, J.R.D.; CASTRO, M.B.; BASTOS, W.R.; VIANA, J.P.; BRANCHES, F.J.P.; SILVEIRA, E.G. & PFEIFFER, W.C. 1997. Follow-up of mercury levels in mercury in fish, human hair and urine in the Madeira and Tapajós Basins, Amazon, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 97(1-2): 45-51.
- MARIËN, K & LAFLAMME, D.M. 1995. Determination of tolerable daily intake of DDT for consumers of DDT contaminated fish from the lower Yakima River, Washington. *Risk Analysis*, 15(6): 709- 717.

- OLIVEIRA FILHO, A.M. 1997. Organic insecticides pollution in Brazilian territory: the role of vectors control campaigns p. 1-3 *In: Proceedings of the International Workshop on Organic Micropollutants in the Environment, 28-30/04/1997, Rio de Janeiro, Brasil.*
- OLSSON, M. & JENSEN, S. 1975. *Pike as the Test Organism for Mercury, DDT and PCB pollution.* A study of the contamination in the Stockholm Archipelago (Report No. 54). Institute of Freshwater Research, Drottningholm, Sweden.
- OMS (ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE) 1982. Critères d'hygiene de l'environnement 9. *DDT et ses dérivés.*
- POLDER, A.; ODLAND, J.O.; TKACHEV, A.; FØREID, S.; SAVINOVA, T.N. & SKAARE, J.U. 2002. Geographic variation of chlorinated pesticides, toxaphenes and PCBs in human milk from sub-arctic and arctic locations in Russia. *Science of the Total Environment*, 306(1-3): 179-195.
- REY, L. 1991. *Parasitologia.* 2º Ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro.
- SAMUEL, T. & PILLAI, M. 1989. The effect of temperature and solar radiations on volatilisation, merialisation and degradation of [¹⁴C]-DDT in Soil. *Environmental Pollution*, 57: 63-77.
- SHAILAJA, M.S. & NAIR, M. 1997. Seasonal differences in organochlorine pesticide concentrations of zooplankton and fish in the Arabian Sea. *Marine Environmental Research*, 44(3): 263-274,
- SIMONICH, S.L. & HITES, R. A. 1995. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 269(5232): 1851-1854.
- TAYLOR, W.D.; CAREY, H.J.; LEAN, D.R.S. & McQUEEN, D.J. 1991. Orgochlorine concentrations in plankton of lakes in southern Ontario and relationship to plankton biomass. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 48: 1960-1966.
- TORRES, J.P.M.; PFEIFFER, W.C.; MARKOWITZ, S.; PAUSE, R. & MALM, O. 2002. Dichloro-diphenyltrichloroethane in soil, river, sediment and fish in the Amazon in Brazil. *Environmental Research*, 88(2): 134-139.
- TURUSOV, V.; RAKITSKY, V. & TOMATIS, L. 2003. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): ubiquity, persistence, and risks. *Environmental Health Perspectives*, 110(2): 125-128.
- VIEIRA, E.D.R.; TORRES, J.P.M. & MALM, O. 2001 DDT Environmental Persistence from its use in a vector control program: A case study. *Environmental Research*, 86(2): 174-182.
- VILLENEUVE, J.P.; MORA, S.J.; CATTINI, C. & CARVALHO, F.P. 1999. World Wide and Regional Intercomparison for the Determination of Organochlorine Compounds, Petroleum Hydrocarbons and Sterols in Sediment Sample IAEA-408. *In: International Atomic Energy Agency, Marine Environment Laboratory. Rep. n. 67, Monaco.*
- WAINWRIGHT, S.E.; MORA, M.A.; SERICANO, J.L. & THOMAS, P. 2001. Chlorinated hydrocarbons and biomarkers of exposure in wading birds and fish of the lower Rio Grande Valley, Texas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40(1): 101-111.
- WANIA, F. & MACKAY, D. 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. Control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they move around the globe. *Environmental Science & Technology*, 30(9): 390A-396A.
- WOLFF, M. S. 1983. Occupationally derived chemicals in breast milk. *American Journal of Industrial Medicine*, 4: 259-281.
- ZHOU, H.Y.; CHEUNG, R.Y.H. & WONG, M.H. 1999. Residues of organochlorines in sediments and tilapia collected from inland water system of Hong Kong. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36(4): 424-431.