CONTAMINAÇÃO POR INSETICIDAS ORGANOCLORADOS E PIRETRÓIDES EM *Ucides cordatus* (LINNAEUS, 1763) (CRUSTACEA, BRACHYURA, OCYPODIDAE), NO ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE (SP)

Pecora, I.L.¹; Zigiotto, A.M.M.¹; Bissacot, D.Z.²; Mercadante, A.²; Pinheiro, M.A.A.¹

¹UNESP, Campus do Litoral Paulista (CLP) – Praça Infante Dom Henrique, s/n. – Parque Bitaru – CEP 11330-900 – São Vicente (SP); ²CEATOX/IBB/UNESP – Rubião Jr, s/n – Botucatu/SP – 18.618-000. ilpecora@csv.unesp.br

RESUMO

O Sistema Estuarino de Santos-São Vicente vem sofrendo impacto ambiental por várias indústrias locais, além de receber águas continentais contendo pesticidas, principalmente aqueles utilizados na Agropecuária. Os inseticidas piretróides e os organoclorados permanecem nos ecossistemas e podem sofrer bioacumulação e biomagnificação, principalmente o segundo, por possuir meia-vida maior. Os caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*), um dos crustáceos típicos dos manguezais da costa brasileira, são amplamente consumidos pela população litorânea, bem como por pessoas que trafegam pela Baixada Santista, onde são facilmente encontrados à venda. Tendo em vista o histórico desse Estuário e os hábitos alimentares do caranguejo-uçá, propôs-se realizar a avaliação da musculatura e do hepatopâncreas desses crustáceos, com a intenção de orientar a população quanto aos riscos da contaminação, principalmente por inseticidas organoclorados.

Palavras chave: Caranguejo-Uçá, Baixada Santista, Pesticidas.

INTRODUÇÃO

O uso de inseticidas na agricultura veio otimizar cultivos susceptíveis à ação de artrópodes nocivos ao desenvolvimento vegetal, bem como no combate a ectoparasitas de animais de interesse na pecuária. Entretanto, devido à sua bioacumulação, acabam alcançando espécies-topo da cadeia trófica, incluindo o ser humano (SILVA *et al.*, 2001). Apesar de sua extrema toxicidade, estes produtos têm sido ainda amplamente utilizados, acarretando vários problemas para a saúde humana, apesar das medidas restritivas.

Os primeiros praguicidas sintéticos foram os organoclorados (OCs), introduzidos a partir da Segunda Guerra Mundial. Dentre eles, temos: **Heptacloro** (3,4,5,6,7,8,8a-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-endo-metanoindeno), **Aldrin** ou **HHDN** (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-endo-exo-5,8-dimetanonaftaleno), **Lindane** (γ HCH) (1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano), **Dieldrin** (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo-exo-5,8-dimetanonaftaleno), **DDD** e seu isômero **pp'DDD** [2,2,bis(p-clorofenil)1,1-dicloroetano], **DDT** e seu isômero **pp'DDT** [2,2,bis(p-clorofenil)1,1,1-tricloroetano] e **Endrin** (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo-endo-5,8-dimetanonaftaleno). Todos estes produtos são altamente tóxicos ao ser humano e persistem nos ecossistemas, podendo resultar no desaparecimento de invertebrados aquáticos e peixes, acumulação orgânica e promover a morte de animais de vários animais, como as aves (LARINI, 1979; DONG *et al.*, 2004). O ser humano pode se expor diretamente aos inseticidas, durante a sua aplicação, ou na ingestão de alimento contaminado.

Após a ingestão, a absorção destas substâncias acontece no trato gastrointestinal por difusão passiva, visto que são lipossolúveis (LARINI, 1979). No organismo, a maioria dos inseticidas é transformada em metabólitos, embora outros potencializem sua toxicidade em relação ao composto original, caso do heptacloro que se transforma em epóxido (LARINI, 1979).

Os inseticidas piretróides são de efeito mais rápido que os OCs e permanecem no ambiente por menos tempo, mas, também podem ter bioacumulação e persistir na cadeia trófica. Dentre os piretróides, temos: **Ciflutrina** [(RS)-•-ciano-4-fluoro-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS; 1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate] e a **Cipermetrina** [(RS)-•-ciano-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS; 1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclo-propane carboxylate], já quantificados em crustáceos de água doce (KUMARI *et al.*, 1987).

O caranguejo-uçá é altamente consumido pela população caieira, representando excelente fonte de proteínas, sendo comercializado em vários locais do litoral. Vale ressaltar a ausência de controle de suas condições de venda, sob qualquer aspecto. Assim, este trabalho teve como objetivo, quantificar inseticidas OCs e piretróides no tecido muscular e no hepatopâncreas de

exemplares do caranguejo-uçá, com base em duas amostras populacionais adquiridas em locais com diferente impacto ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram comprados 18 exemplares de caranguejo-uçá, sendo nove em São Vicente (área considerada mais impactada ambientalmente) e os outros nove no Guarujá (área menos impactada). De cada procedência, cinco espécimes foram utilizados para a determinação de piretróides, e quatro para os organoclorados. Os caranguejos foram colocados em um congelador até sua dessensibilização (10 min), seguida de remoção das patas para a obtenção de musculatura (ingerida pelo ser humano) e dissecação da carapaça para coleta da glândula do intestino médio (hepatopâncreas), um dos locais responsáveis pelo metabolismo desse animal. Após devidamente etiquetado, o material foi colocado em estufa (60 °C). A dosagem de piretróides foi realizada pelo Centro de Assistência Toxicológica (CEATOX), IB/UNESP/Botucatu (BISSACOT & VASSILIEFF, 1997). A extração foi realizada com acetonitrila e n-hexano. A fase solúvel em n-hexano foi descartada e a fase solúvel em acetonitrila sofreu evaporação (50 °C, protegida com nitrogênio). O resíduo foi re-dissolvido em n-hexano e eluído em uma coluna cromatográfica vertical, com sílica gel 60 previamente ativada. A eluição ocorreu nas seguintes condições: 20 µl *loop*; fase móvel: acetonitrila-água destilada (80:20); 1 mL/min. de fluxo; leitura em 266 nm; coluna C-18 (250 mm x 4,6 mm i.d.). A dosagem de OCs foi realizada conforme rotina do CEATOX, empregando um cromatógrafo a gás, com coluna capilar acoplada a detector de captura de elétrons (ECD).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos estão contidos nas Tab 1 (piretróides) e de 2 a 5 (OCs).

Apenas 3 exemplares de caranguejos estavam contaminados com piretróides. Entretanto, praticamente todos os espécimes estavam contaminados com OCs, e foi freqüente a contaminação por mais de um tipo de inseticida. A contaminação por OCs foi mais expressiva no Guarujá do que em São Vicente, de forma oposta ao esperado.

Tabela 1 - Níveis de piretróides encontrados nos exemplares de caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*), obtidos em São Vicente (n = 5) e Guarujá (n = 5).

Localidade	Piretróides	
	Musculatura	Hepatopâncreas
São Vicente	1/5* (0,002 µg/g de Cipermetrina) 4/5 (não detectado)	1/5 (0,003 µg/g de Ciflutrina) 4/5 (não detectado)
Guarujá	5/5 (não detectado)	1/5 (0,026 µg/g de Cipermetrina) 4/5 (não detectado)

*Número de caranguejos positivos para piretróides, em relação ao total de exemplares analisados. Os valores entre parênteses correspondem aos níveis obtidos.

Tabela 2 - Níveis de organoclorados encontrados nos exemplares de caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*), obtidos em São Vicente (n = 5) e Guarujá (n = 5).

Localidade	Organoclorados	
	Musculatura	Hepatopâncreas
São Vicente	2/4* (0,06 e 0,12 ng/g de Heptacloro)	4/4 (de 0,16 a 0,47 ng/g de Heptacloro) 1/4 (0,07 ng/g de Aldrin)
	1/4 (0,06 ng/g de Heptacloro Epóxido)	
	2/4 (0,03 e 0,13 ng/g de Lindane γ HCH) 1/4 (não detectado)	
Guarujá	2/4 (0,08 e 0,20 ng/g de Heptacloro Epóxido)	4/4 (0,23 a 0,85 ng/g de Heptacloro)
	4/4 (0,05 a 0,07 ng/g de Lindane γ HCH)	4/4 (0,07 a 0,30 ng/g de Aldrin)
	1/4 (0,08 ng/g de Aldrin)	1/4 (0,09 ng/g de pp'DDD)
	1/4 (0,03 ng/g de Dieldrin)	1/4 (0,08 ng/g de pp'DDT) 1/4 (0,24 ng/g de Endrin)

*Número de caranguejos positivos para os organoclorados, tendo ocorrido casos de contaminação por mais de um tipo. Os valores entre parênteses correspondem aos níveis obtidos.

Tabela 3 - Contaminação por mais de um tipo de organoclorado (%) em exemplares do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*), obtidos em São Vicente (n = 4) e Guarujá (n = 4), onde M = musculatura e H = hepatopâncreas.

Localidade	Contaminação por Organoclorados (%)									
	Não detectado		1 tipo		2 tipos		3 tipos		4 tipos	
	M	H	M	H	M	H	M	H	M	H
São Vicente	25	0	25	75	50	25	0	0	0	0
Guarujá	0	0	0	0	50	25	25	25	0	50

Tabela 4 - Contaminação para cada tipo de organoclorado (%) em exemplares do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*), obtidos em São Vicente (n = 4) e Guarujá (n = 4), onde M = musculatura e H = hepatopâncreas.

Localidade	Contaminação por tipo de Organoclorado*															
	HTCL**		HTCL EX		LD γ HCH		Aldrin		Endrin		Dieldrin		pp'DDT		pp'DDD	
	M	H	M	H	M	H	M	H	M	H	M	H	M	H	M	H
São Vicente	50	100	25	0	50	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0
Guarujá	0	100	50	50	100	0	25	100	0	25	25	0	0	25	0	25

*Número de caranguejos contaminados por inseticida, independente de sua associação com outro organoclorado (somatória por cidade não resulta em 100%);

**Abreviaturas: heptacloro (HTCL), heptacloro epóxido (HTCL EX), lindane γ HCH (LD γ HCH). Como o caranguejo que representa os 25 % de HTCL EX encontrados no músculo (São Vicente) não apresentou HTCL, e que o HTCL EX é um metabólito derivado do HTCL, deve-se, então, considerar que 75 % dos caranguejos amostrados apresentaram HTCL na musculatura. O mesmo ocorreu em relação às amostras de musculatura do Guarujá, resultando, portanto, em 50 % de incidência para o organoclorado HTCL (ver Tabela 5).

Tabela 5 - Distribuição da contaminação por organoclorados em exemplares do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*), para as amostras obtidas em São Vicente e Guarujá, relacionando a presença destes na musculatura (M) e hepatopâncreas (H).

Localidade	Caranguejo 1		Caranguejo 2		Caranguejo 3		Caranguejo 4	
	M	H	M	H	M	H	M	H
São Vicente	HTCL	HTCL Aldrin	HTCL EX Lindane	HTCL	nd	HTCL	HTCL Lindane	HTCL
Guarujá	Lindane	HTCL HTCL EX Aldrin	HTCL EX Lindane	HTCL HTCL EX Aldrin Endrin	Aldrin Lindane	HTCL Aldrin	HTCL EX Lindane Dieldrin	HTCL Aldrin p'DDD p'DDT

* HTCL = Heptacloro; HTCL EX = Heptacloro epóxido; ALD = Aldrin; Lindane = Lindane γ HCH; nd = não detectado.

CONCLUSÕES

Apesar dos níveis encontrados serem inferiores aos máximos permitidos pela legislação brasileira, é muito preocupante saber que inseticidas de alta toxicidade podem estar sendo bioacumulados em tecidos humanos;

A região do Guarujá, considerada menos impactada, apresentou maior incidência de contaminação por inseticidas organoclorados.

REFERÊNCIAS

- BISSACOT, D. Z.; VASSILIEF, I. 1997. HPLC determination of flumethrin, deltamethrin, cypermethrin, and cyhalothrin residues in the milk and blood of lactating dairy cows. *Journal of Analytical Toxicology*. v.21, 397-402.
- DONG, Y. H.; WANG, H.; AN, Q.; RUIZ, X.; FASOLA, M.; ZHANG, Y.M. 2004. Residues of organochlorinated pesticides in eggs of water birds from Tai Lake in China. *Environmental Geochemistry and Health*. vol. 26: p. 259-68.
- KUMARI, B. N.; YELLAMMA, K; MOHAN, P. M. 1987. Toxicological evaluation fenvalerate on the fresh water field crab *Oziotelphusa senex senex*. *Environment and Ecology*. vol. 5, pp. 451-5.
- LARINI, L. 1979. **Toxicologia dos inseticidas**. São Paulo: SARVIER, 172 p.
- SILVA, A. S.; BARRETTO, H. H. C.; INOMATA, O. N. K.; LEMES, V. R. R. 2001. Evaluation of human exposure to hexachlorobenzene at Samaritá, São Vicente, São Paulo, Brazil. *Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 11, pp. 53-64.