

DETERMINAÇÃO DE Σ DDT E PCBs NA ÁGUA DO MAR ATRAVÉS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM RESINAS POLIMÉRICAS

Rolf Roland WEBER

Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

Synopsis

A pre-concentration method for extracting organochlorines from seawater was employed to analyse Σ DDTs and PCBs. The sampling device and the conditions for optimal adsorption performance are described. Recovery tests with spiked solutions were made before applying the method on real samples. Working up of the samples prior to gas chromatographic analysis, precautions and advantages of the procedure are also discussed. The application of the method for seawater, containing very low levels of organochlorines, is shown by data from equatorial surface waters. The average level for Σ DDT and PCBs was 0.21 ng/l and 0.37 ng/l. The overall precision of the method is about $\pm 15\%$ with a lower limit of detection of 0.1 ng/l^{-1} for PCBs and 0.05 ng/l^{-1} for Σ DDT.

Descriptors: DDT, PCBs, Analysis in Equatorial Atlantic seawater, Pre-concentration techniques in resins.
Descritores: DDT, PCBs, Análise na água do mar do Atlântico Equatorial, Técnicas de pré-concentração em resinas.

Introdução e objetivos

A determinação de compostos organoclorados, como o DDT e os bifenilos policlorados (PCBs), na água do mar é de considerável interesse para a avaliação dos mecanismos de transporte e introdução dos mesmos no ambiente marinho.

Apesar disto, os trabalhos relativos a níveis de organoclorados em massas oceânicas são relativamente escassos na literatura (Harvey *et al.*, 1973, 1974; Harvey & Steinhauer, 1974; Elder & Villeneuve, 1977; Osterroth, 1977; Dawson & Riley, 1977). A maior parte dos trabalhos é relativa a níveis de organoclorados em sedimentos ou organismos marinhos, especialmente de áreas costeiras. Isto reflete a dificuldade destas determinações, já que os níveis são da ordem de ng/l, e consideráveis variações são encontradas de autor para autor. Estas variações provavelmente estão associadas a metodologias inadequadas (Dawson & Riley, 1977).

A análise direta da água do mar para a determinação dos organoclorados não é possível, em virtude das suas baixas concentrações. Normalmente, é necessária uma extração com solventes orgânicos, envolvendo um grande número de operações, potencialmente causadoras de contaminação da amostra e que resulta num apreciável volume final de solvente. Ao ser concentrado, este extrato orgânico

muitas vezes fica contaminado pelas próprias impurezas do solvente que estavam em baixas concentrações no volume original. Além disso, o volume de água do mar a ser extraído é relativamente grande, 30 a 60 l, o que torna o método pouco prático para ser usado a bordo de embarcações.

Uma alternativa para resolver os problemas citados é o uso de extratores contínuos automáticos. Os inconvenientes são somente o custo e a viabilidade de uso dos mesmos a bordo. Uma variedade de extratores contínuos líquido-líquido é descrita nos trabalhos de Werner & Waldichuk (1962), Kahn & Wayman (1964), Goldberg (1971a) e Ahnoff & Josefsson (1974).

O problema básico de todos os métodos de extração é o coeficiente de distribuição das substâncias entre a água e o solvente, que nem sempre é favorável, especialmente para substâncias levemente polares como os organoclorados.

Tendo em vista esses problemas, uma outra alternativa para o isolamento dos organoclorados da água do mar é a adsorção num sólido, numa técnica de pré-concentração.

Um dos primeiros adsorventes clássicos a serem utilizados na pré-concentração de orgânicos em água foi o carvão ativado. A adsorção em carvão é muito eficiente, mas a dessorção das substâncias nem sempre é completa, e o que é

pio: existe a possibilidade de alterações químicas dos compostos no processo, como foi demonstrado por Sproul & Ryckman (1961).

Aue *et al.* (1972) usaram siliconas quimicamente ligadas a Chromossorb G para adsorção de hidrocarbonetos clorados em águas, com bastante sucesso.

Gesser *et al.* (1971) empregaram espuma de poliuretano porosa simples para adsorção de PCBs, enquanto Urhe & Reinke (1972) usaram espuma de poliuretano recoberta com diversos adsorventes, como óleo silicone etc, obtendo resultados ainda melhores.

Para água do mar, Ahling & Jensen (1970) usaram uma mistura de polietileno glicol modificado (Carbowax 4000) com n-undecano impregnado em Chromossorb DMCS como adsorventes, obtendo 80 a 100% de recuperação de pesticidas, dependendo das condições experimentais.

Riley & Taylor (1960) foram os primeiros a usar polímeros cruzados do tipo estireno-difenil-benzeno como a Amberlite XAD-2 da Rohm Haas para extrair DDT da água do mar.

Burnham *et al.* (1972) usaram os vários tipos de resinas XAD da Rohm Haas para extração de fenóis, aminas, cetonas em águas. Harvey (1972) e Harvey *et al.* (1973) também testaram as várias resinas para extração de clorados como PCBs, DDT, DDE e Dieldrin da água do mar.

No presente trabalho, foi testada a técnica da pré-concentração de organoclorados nas resinas XAD-2 e XAD-4 da Rohm Haas, com adaptações e modificações que visavam à otimização da técnica, em nossas condições de trabalho.

O primeiro objetivo foi a construção dos dispositivos de pré-concentração que evitassem problemas de contaminação na amostragem. O segundo, a avaliação da eficiência do método em escala de laboratório com amostras sintéticas adicionais à água do mar.

O objetivo final foi a aplicação da técnica em amostras reais de águas oceânicas, para a determinação dos níveis de EDDT e PCBs.

Material e métodos

Purificação dos reagentes

Sulfato de sódio e lâ de vidro

Os dois materiais foram extraídos por 3 a 4 horas com etanol de alta pureza num

extrator Soxhlet provido de cartucho de vidro. Em seguida, foram aquecidos a 400 °C por 6 horas numa mufla.

Etanol e acetona

O etanol absoluto, procedência da Companhia Nacional do Alcool, foi bidestilado em aparelho de vidro com coluna de refluxo tipo Vigreux.

Acetona p.a., procedência Merck, foi destilada do mesmo modo.

n hexano

O n hexano p.a. ou grau pesticida, ambos da Merck, foram bidestilados em aparelho de vidro com coluna de fracionamento, tipo Vigreux e dedo frio. Coletou-se a fração que destilava entre 66 e 68 °C.

Alumina

A alumina grau cromatográfico neutro, procedência Merck, foi ativada a 800 °C por 4 horas e, a seguir, desativada parcialmente com 3% em peso de água livre de orgânicos.

Preparação de água livre de compostos orgânicos

A água destilada é refluxada com 2 ml de ácido fosfórico e 20 g de persulfato de potássio, por litro de água, durante 3 a 4 horas e, a seguir, destilada em aparelho de vidro.

Sílica-Gel

Sílica-gel grau cromatográfico, procedência Merck (70-230 mesh) Art. 7754 ou 7752, lavada com acetona bidestilada e, a seguir, seca por ar quente. A ativação da sílica-gel é feita a 120 °C durante 2 horas, sendo a mesma parcialmente desativada com 3,5% de água livre de orgânicos antes do uso na coluna cromatográfica.

Amostragem de água do mar

A coleta de água do mar foi realizada na estação fixa, de 20-02-1979 a 03-03-79, posição 0°33'W, por intermédio do N/Oc. "Prof. W. Besnard", durante o programa brasileiro de oceanografia do FGGE*. Para evitar problemas de contaminação da amostra, a água foi coletada através de bombeamento a 12 m abaixo da superfície. Para tanto, foram usados tubos de polietileno "envelhecido" e uma bomba de vácuo provida de um frasco de expansão. Antes de recolher a água, o sistema de bombeamento foi deixado em funcionamento

(*) FGGE - First Global GARP Experiment.

durante 20 minutos para purga do mesmo. O fluxo de água nos tubos de polietileno deve ser alto para evitar adsorção nas paredes. A água foi recolhida em garrações de vidro de 30 l, previamente limpos com etanol bidestilado.

A passagem da água dos garrações para as colunas de XAD-2 foi feita com tubos de borracha de silicone, sendo a vazão controlada por pinças de Hofmann.

Características e purificação das resinas XAD-2 e XAD-4

As resinas poliméricas de estireno cruzado com divinil benzeno são fornecidas na granulometria de 20 a 50 mesh, pela Rohm Haas. A resina XAD-2 apresenta $300 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial e diâmetro médio de poro de 90 Angstroms, enquanto

que a XAD-4 tem $784 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial e diâmetro médio de poro de 50 Angstroms.

Ambas as resinas contêm várias impurezas, inclusive PCBs, além dos monômeros não polimerizados, de modo que devem ser purificadas antes de serem usadas.

As resinas são lavadas numa peneira de 60 mesh ($-0,25 \text{ mm}$) com água destilada, para retirada dos finos e do cloreto de sódio, adicionado pelo fabricante para evitar fungos.

A seguir, a resina é extraída com acetona bidestilada num extrator Soxhlet com cartucho de vidro, por 12 horas. Troca-se a acetona e prossegue-se a extração por mais 12 horas. Após a segunda extração, lava-se 10 vezes com água livre de orgânicos e estoca-se sob esta água até o uso.

A pureza da resina deve ser testada, para se verificar se está realmente livre de contaminantes que causem picos com tempos de retenção próximos aos organoclorados no cromatograma.

Preparação e operação das colunas de XAD-2

Foram construídos dois tipos de colunas para acondicionar as resinas (Figs 1-2).

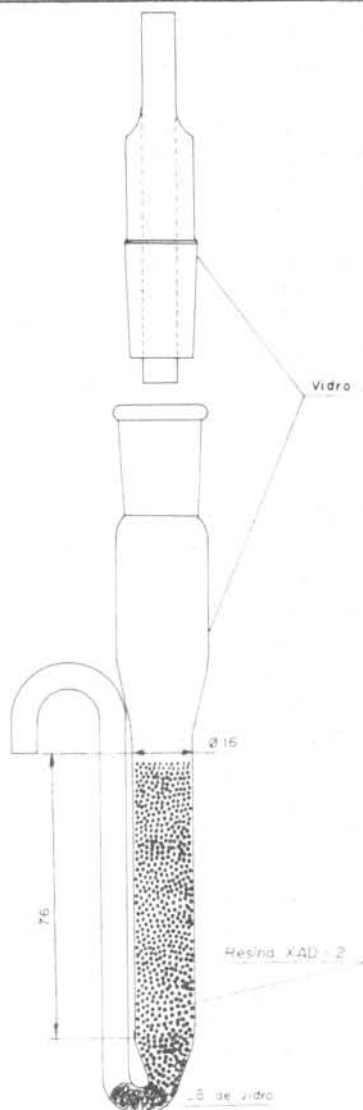


Fig. 1. Coluna de adsorção de organoclorados (escala em mm).

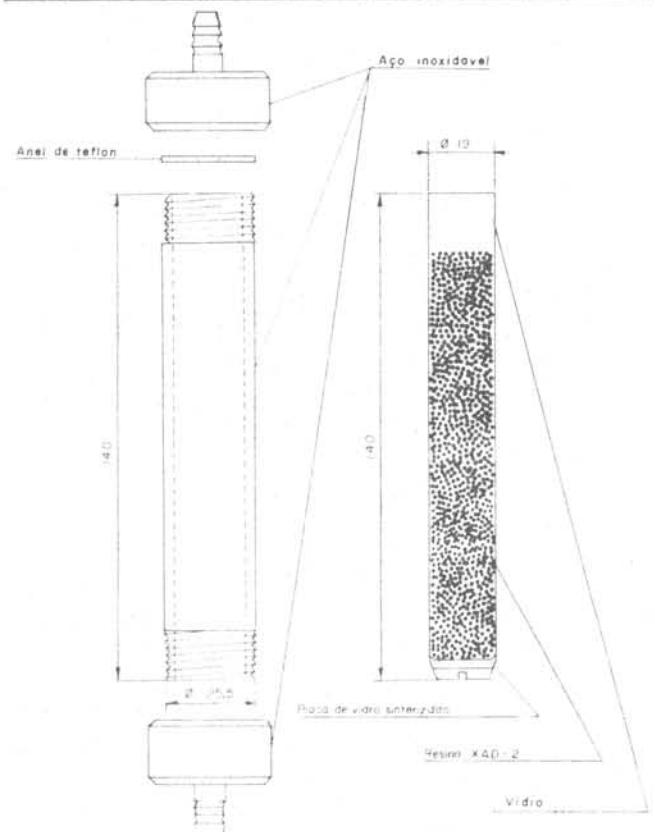


Fig. 2. Cartucho de adsorção de organoclorados (escala em mm).

A coluna de vidro é bastante adequada para trabalhos de laboratório mas, devido à sua fragilidade, pouco recomendável para trabalhos de campo a bordo de embarcações. A água a ser extraída foi acondicionada em garrações de vidro previamente limpos com etanol bidestilado e o fluxo da coluna controlado por uma bomba de sucção ou, mais comumente, por gravidade, usando-se uma pinça ajustável. A passagem da água do garrafão para a coluna de XAD-2, feita através de tubos de borracha de silicone, os quais mostraram-se inertes quanto à contaminação.

Os chumaços de lã de vidro, usados na parte inferior da camada de resina, devem ser extraídos previamente com etanol num extrator Soxhlet e, depois, aquecidos a 300°C, por 4 horas, numa mufla.

A resina, previamente extraída e testada para garantir a ausência de contaminantes, deve ser adicionada numa suspensão em água livre de orgânicos. Isto é feito, suspendendo-se a resina num bequer com água, agitando-se bem antes da carga na coluna. Não devem ficar bolhas de ar ocluídas na mesma. No caso da coluna de vidro, a resina é mantida no lugar por um pequeno chumaço de lã de vidro na parte inferior. A resina deve estar sempre coberta com água ou solvente.

A água a ser percolada pela resina é adicionada ao garrafão e, por meio de pressão aplicada ao tubo de respiro do mesmo, retira-se o ar do sistema. Quando a água estiver fluindo livremente pelo tubo de silicone, conecta-se o mesmo à extremidade superior da coluna de resina. A vazão (4 a 5 volumes de leito por minuto) é ajustada com a pinça de Hofmann, colocada na mangueira de silicone. A medida da vazão, obtida simplesmente com uma proveta graduada e um cronômetro. O volume de água percolado em cada coluna foi de 10 a 200 l.

Eluição dos organoclorados da resina

Após a percolação da água do mar, os orgânicos adsorvidos na resina foram eluídos quantitativamente com 150 ml de etanol bidestilado. Após a eluição, se necessário, a coluna poderia ser usada novamente, imediatamente. O material eluído da coluna foi guardado em frasco de vidro ambar, com tampa de vidro esmerilhada, sob refrigeração até a análise em terra. A eluição também pode ser

feita em terra sem problemas de alteração da amostra; basta embrulhar as colunas em papel alumínio lavado com solvente e guardá-las sob refrigeração.

Para análise final, o extrato etanólico da resina de XAD-2 é colocado num funil de separação de 1 l e acrescentam-se 400 ml de água livre de orgânicos. Extrai-se duas vezes a mistura do funil com 50 ml de n-hexano e seca-se o extrato com um mínimo de Na₂SO₄ pré-purificado. Separa-se o n-hexano e lava-se o sulfato de sódio com alguns mililitros de n-hexano, acrescentando-se estes às frações de n-hexano da extração. Concentra-se agora o n-hexano num evaporador rotativo a vácuo até cerca de 5 ml. Retira-se o concentrado com uma pipeta, lavam-se o balão de evaporação e a pipeta com um pouco de n-hexano, que é juntado ao extrato, e faz-se a concentração final até 1 ml sob um fluxo de nitrogênio. Isso é feito num frasco calibrado em forma de pera, colocado em banho-maria a 40 °C, soprando-se N₂ puro, através de um capilar de vidro sobre a superfície do líquido.

Todas as operações de transferência de líquidos, principalmente as evaporações de solvente, devem ser feitas com todo o cuidado para evitar perdas ou contaminações da amostra.

Purificação dos extratos de organoclorados

Os extratos de organoclorados em n-hexano, que são obtidos das amostras da água do mar, devem ser submetidos a um processo de purificação. Isto, porque na adsorção ou extração ocorre co-extração de substâncias como lipídeos e pigmentos que são interferentes na análise final.

O método usado para eliminação destes interferentes foi o da cromatografia de adsorção em alumina, tratada a 800 °C por 4 horas e desativada com 3,0% em peso de água.

Uma coluna de vidro, exemplificada na Figura 3, é carregada com 3 g de alumina a seco. O extrato de organoclorados em n-hexano, concentrado a 1 ml, é aplicado ao topo da coluna com auxílio de uma pipeta. Lavam-se o frasco e a pipeta com 1 ml adicional de n-hexano, aplicando-se também na coluna.

A separação dos interferentes na alumina, quase sempre é visível com uma fina banda colorida na coluna. Uma única cromatografia em 3 g de alumina costuma

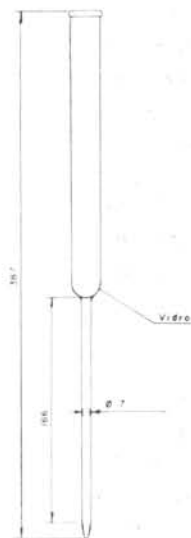


Fig. 3. Coluna para separação cromatográfica de organoclorados (escala emmm).

ser suficiente para a purificação dos extratos de água.

A recuperação dos organoclorados da coluna de alumina é quantitativa com 12 ml de n-hexano, conforme testes feitos com padrões de clorados adicionados a uma quantidade conhecida de água.

Separação cromatográfica dos organoclorados

A separação dos organoclorados em duas frações para análise final por cromatografia de gás é feita por cromatografia de adsorção com sílica-gel, ativada a 120 °C por 2 horas e parcialmente desativada com 3,5% em peso de água. A coluna cromatográfica usada é idêntica à de alumina com carga de 2 g de sílica. A coluna é carregada a seco e o extrato, concentrado a 1 ml da cromatografia em alumina, é aplicado ao topo da sílica-gel com uma pipeta. Lavam-se a pipeta e o frasco usado na concentração com 1 ml adicional de n-hexano, aplicando-se também na coluna. A primeira fração de organoclorados é eluída com 7 ml de n-hexano. A segunda, é eluída com 12 ml de uma mistura de 10% de eter dietílico em n-hexano.

A primeira fração contém Aldrin, DDE e os PCBs. A segunda, os isômeros do BHC ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$), Dieldrin, DDD e DDT.

As características da eluição de cada lote de alumina e sílica-gel devem ser rigorosamente testadas para se obterem resultados eficientes e reprodutíveis. Testa-se a eficiência de recuperação e de separação da alumina e sílica com os padrões dos organoclorados que se quer determinar na amostra.

As duas frações de organoclorados obtidas na cromatografia em sílica são agora concentradas a um volume mínimo sob um fluxo de nitrogênio. Pode-se, também, evaporar totalmente o solvente original e, para análise final, adicionar 100 a 200 μ l de n-heptano, agitando-se 1 min em banho ultra-sônico para completa redissolução. Esta última técnica é adotada quando a análise final não é feita imediatamente após a cromatografia em sílica-gel.

Análise final dos organoclorados

A análise dos organoclorados foi feita por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um detector de captura eletrônica com fonte de trítio.

Aparelho usado: Cromatógrafo CG 3537. Colunas cromatográficas: a) OV-17 1,5%/QF-1 1,95% sobre Chromossorb WHP, 1,8 m; diâmetro externo, 1/8 polegada; b) OV 210 5% sobre Chromossorb WHP, 1,8 m; diâmetro externo, 1/8 polegada. O tubo das duas colunas era de níquel.

Condições de análise: Temperatura do detector: 210 °C; Temperatura de vaporizador: 230 °C; Temperatura da coluna: 200 °C. Gás-de-arraste: Nitrogênio U, da Oxigênio do Brasil S.A. Vazão: 54 ml N₂/min.

Os padrões usados na identificação e quantificação dos organoclorados foram fornecidos pela Environmental Protection Agency (EPA). O volume injetado sempre foi 10 μ l para minimizar o erro de injeção. Para cada amostra, injetava-se um padrão, já que a resposta do detector de captura pode variar num intervalo curto de tempo.

A quantificação dos PCBs foi feita, utilizando-se os três picos principais do Arochlor 1254 como referência. A confirmação da identidade de DDT e DDE foi feita pela deidrocloração com KOH em meio alcoólico.

Resultados e discussão

Controle de purificação das resinas

A primeira etapa do trabalho foi a avaliação de eficiência da técnica de purificação nas condições de trabalho apresentadas. A resina, após a purificação, foi testada no seguinte método: empacota-se a coluna com a resina e passam-se 100 ml de acetona bidestilada em vidro pela mesma. Após a eluição, dilui-se a

acetona com 200 ml de água livre de orgânicos e, a seguir, extrai-se a mistura com 3 porções de n-hexano (20, 10 e 10 ml, respectivamente). Seca-se o extrato obtido com sulfato de sódio, concentra-se até 2 ml num rotavapor e, a seguir, com um fluxo de nitrogênio até 200 µl. 10 µl deste extrato final são injetados no cromatógrafo, em condições de análise idênticas às das amostras. O cromatograma resultante não deve apresentar picos com tempos de retenção, próximos ou idênticos, aos dos compostos analisados.

Os principais contaminantes das resinas, XAD-2 e XAD-4, tal como fornecidas pelo fabricante, são o etil benzeno naftaleno e o ácido benzóico. Provavelmente, estes compostos provêm das impurezas das matérias-primas de síntese do polímero.

Quando são usados solventes de alta pureza e o processo de purificação da resina é seguido corretamente, o branco da resina, via de regra, é desprezível.

Otimização das condições de adsorção

A velocidade de passagem da água pelas colunas deve ser controlada, pois a vazão é crítica, para que a adsorção seja eficiente. O volume de leito da resina para coluna de vidro é de 13,3 cm³ e, para a de metal, 26,6 cm³. A vazão ideal para adsorção de organoclorados da água do mar é de 4 a 5 volumes de leito por minuto, ou seja, de 53 a 66 ml/min para coluna de vidro e de 106 a 133 ml/min para coluna de metal. Se a vazão for maior, o tempo de contato será insuficiente para a adsorção de DDT e PCBs. Operando em vazões menores, a resina não é seletiva, ocorrendo a adsorção de compostos orgânicos hidrofílicos com a conseqüente redução de eficiência hidrofóbica da mesma.

A relação diâmetro/comprimento da coluna também é importante, para se obter o máximo de eficiência na adsorção. Colunas muito longas não são eficientes (Harvey, 1972) e a relação ideal de diâmetro interno para comprimento gira em torno de 7.

Determinou-se a vazão ideal, a partir das indicações da literatura e do fabricante (Rohm Haas, 1970). A avaliação da eficiência foi feita com soluções de padrões de PCBs e DDTs e outros pesticidas.

Preparou-se soluções de PCBs: Arochlor, 1254, 1260, 1242; ppDDT, ppDDE, ppDDD e Dieldrin, em acetona. Estes padrões fo-

ram adicionados a 10 l de água livre de orgânicos, em quantidade suficiente para obter 10 µg/l de cada um. Um problema que ocorre com essas soluções em água é que sua concentração varia de modo irregular, em função do tempo. Isto se deve, provavelmente, a problemas de adsorção e aos próprios métodos de análise, como, no caso, a extração da solução com n-hexano, seguida de concentração e cromatografia de gás. O correto, então, é fazer a solução e aplicá-la imediatamente nos estudos de adsorção em XAD-2. A avaliação de eficiência da adsorção foi feita, passando-se a água com concentração conhecida de organoclorados pela coluna e medindo-se a concentração no eluente orgânico da coluna e na água, após a passagem pela resina.

Operando-se com a vazão de 4-5 volumes de leito por minuto numa coluna de relação diâmetro interno/comprimento do leito de resina da ordem de 7, a eficiência de adsorção é bastante boa para os PCBs e ppDDT, ppDDE, ppDDD e Dieldrin, conforme mostram os dados da Tabela 1.

A eficiência de recuperação para Aldrin, α BHC, γ BHC e β BHC e heptaclo-roepóxido é baixa, quando comparada à dos DDTs (DDT, DDE, DDD) e dos PCBs. A eficiência de recuperação dos primeiros é de menos de 60%, enquanto que para

Tabela 1. Eficiência de adsorção da resina XAD-2 e XAD-4 para organoclorados em água. Coluna de vidro com 13,3 cm³ de resina; fluxo de água: 60 ml/min. Relação diâmetro interno coluna/comprimento leito da resina = 7. Concentração dos compostos: 10 µg/l. Volume percolado, 10 l

Composto	% recuperação	
	XAD-2	XAD-4
ppDDT	96	93
ppDDE	81	85
ppDDD	102	106
Dieldrin	94	93
Arochlor 1254	88	93
Arochlor 1260	93	98
Arochlor 1242	105	101
Aldrin	55	51
α BHC	50	54
γ BHC	65	62
β BHC	63	65
Heptaclo-roepóxido	64	60

DDTs e PCBs supera a 90%.

Os valores de porcentagem de recuperação apresentados na Tabela 1 representam médias de três determinações para cada composto estudado. A reprodutibilidade de cada determinação é de 5%. Se o procedimento analítico não for cuidadoso, flutuações maiores poderão ser esperadas.

Como se estava em fase de avaliação do método, decidiu-se testar, em igualdade de condições, a resina XAD-4, também da Rohm Haas. Objetivou-se, com tal medida, verificar a influência da área superficial na eficiência de adsorção. Os resultados encontram-se também na Tabela 1.

De maneira global, os resultados obtidos com as resinas XAD-2 e XAD-4 não diferem, substancialmente, entre si. Levando-se em conta as flutuações associadas a cada determinação ($\pm 5\%$), não há uma diferença significativa na eficiência de adsorção das duas resinas.

Limite de detecção do método

Normalmente, sensibilidade refere-se à relação entre o sinal obtido e a massa da amostra. Um critério prático para operar-se com o DCE*, é que 100 pg de Aldrin devem dar cerca de 80% de deflexão do fundo de escala do aparelho (Marmo, com. pessoal**). O termo sensibilidade, às vezes, causa ambigüidade: o melhor é referir-se a limite prático de detecção ou a fator de resposta.

No caso da análise de clorados, em última instância, a sensibilidade dependerá da concentração final do extrato. Com padrões de pesticidas, os limites de detecção são um pouco maiores que os obtidos com amostras reais, devido à dificuldade de se concentrarem extratos abaixo de determinado volume. Nas condições otimizadas de operação do DCE, é possível detectar cerca de 1 ng PCBs, 100 pg DDT, 50 pg DDE e DDD e 20 pg Aldrin em 10 μ l de solução.

Para amostras reais, isso deve ser multiplicado por um fator entre 5 e 10 vezes, devido ao volume final da amostra situar-se entre 50 e 100 μ l.

Deve-se levar em conta que a sensibilidade do método e o limite de detecção

(*) DCE - Detetor de Captura Eletrônica.

(**) Marmo, A. - Nestlé, Companhia de Indústrias de Alimentos, 1979.

dependem das condições de operação do aparelho (estado da coluna, corrente de fundo do detector), do tipo de pesticida analisado e do substrato (matriz) da amostra.

O limite inferior da detecção no método depende do tamanho inicial da amostra em relação ao volume final do extrato. Se a amostra inicial de água é de 100 l e o volume final do extrato 100 μ l, pode-se detectar com 10 μ l de injeção até 0,1 ng/l de PCBs e 0,05 ng/l de DDT.

Erros envolvidos na metodologia empregada

O erro final do método para pesticidas e bifenilos policlorados será a somatória dos erros devidos a:

1. Variações na eficiência de extração da matriz e da cromatografia de coluna — Estimado em $\pm 6\%$ esse erro;
2. Concentração do extrato final para um pequeno volume final — Essa operação, via de regra, acarreta erro de $\pm 5\%$;
3. Medida do volume a injetar no cromatógrafo na micro-seringa — Na seringa de 10 μ l, esse erro é de 2% e apresenta uma leve variância, dependendo do analista e da técnica de injeção;
4. Flutuações no desempenho do cromatógrafo de gás — Difícil de se avaliar, pois pode ser um erro sistemático do aparelho ou então variação da sensibilidade do detector. O modo de minimizar esse erro é executar a operação sempre nas mesmas condições e calibrar a resposta do detector várias vezes ao dia, e
5. Problemas de quantificação dos picos no cromatograma — Com uso de integração eletrônica, esse erro é de 2%, no máximo. Os problemas de quantificação dos picos podem ser sérios para os bifenilos policlorados, já que nem os picos dos padrões de PCBs correspondem aos obtidos nas amostras reais.

Níveis de organoclorados na água do mar na posição 0°33'W, em fevereiro de 1979

Por ocasião de uma estação fixa de 13 dias de duração na linha do Equador 0°33'W,

realizada por intermédio do N/Oc. "Prof. W. Besnard", foi efetuado um levantamento de organoclorados na água superficial. A técnica usada foi a da percolação de 200 l de água oceânica, bombeada a 12 m de profundidade, através de cartuchos de resina XAD-2. A eluição dos organoclorados foi feita a bordo, logo após a passagem da amostra de água. Foram feitas 11 amostras, cada uma com seu branco. A intenção era testar-se a viabilidade do método a bordo de um navio oceanográfico e verificar a reprodutibilidade do mesmo para água oceânica de uma mesma região.

Os resultados da Tabela 2 mostram que as concentrações desses organoclorados em região oceânica estão na faixa de ng/l. Como era de se esperar, as concentrações na água são muito mais baixas que nos organismos. Isso faz com que a incerteza dessas determinações seja relativamente grande.

Os resultados deste trabalho estão na ordem de grandeza dos obtidos por outros autores para águas oceânicas e costeiras (Dawson & Riley, 1977; Harvey *et al.*, 1974; Harvey & Steinhauer, 1976; Osterroth, 1977; Elder & Villeneuve, 1977).

As variações observadas podem ser consequência dos próprios níveis desses compostos e, também, de diferenças de metodologia que sempre ocorrem, de laboratório para laboratório. Porém, para a água de uma mesma localidade, o método

é razoavelmente preciso, como mostram os dados da Tabela 2.

Na verdade, existem poucos trabalhos sobre níveis de organoclorados em água do mar, devido à dificuldade dessas determinações. A maior parte dos trabalhos refere-se a níveis de organoclorados em organismos e sedimentos, especialmente de áreas costeiras. A escassez de dados de áreas oceânicas é, aliás, um fato que impede um estudo mais detalhado de como esses compostos são transportados na biosfera.

Tal como os pesticidas organoclorados mais persistentes (DDT, DDE e DDD), os PCBs, provavelmente, atingem as áreas oceânicas pelo transporte atmosférico na fase vapor-aerosol (Harvey *et al.*, 1974; Jernelov, 1974), mas sua distribuição em escala global não é conhecida. O trabalho realizado no Atlântico por Harvey & Steinhauer (1976), indicou que os PCBs na água superficial têm um máximo de concentração em áreas de alta concentração pluviométrica e, um mínimo, nas regiões de latitudes médias. As concentrações no Atlântico Sul são bem menores que no Atlântico Norte. Segundo esses autores, a codestilação dos PCBs com a água que evapora dos oceanos provavelmente seja o fator que determina a sua distribuição nos mesmos.

Os dados de DDT e derivados disponíveis na literatura mostram que estes compostos ocorrem, em pequenas concentrações, em ambientes costeiros. Os oceanos contêm quantidades menores, porém mensuráveis, de PCBs e DDTs. Já os pesticidas pouco persistentes, têm pouca chance de chegar até áreas oceânicas. As evidências existentes suportam a teoria de que a atmosfera é o meio de transporte mais importante dos resíduos de DDT dos continentes para os oceanos. A vaporização a partir das plantas e solos, ou entrada direta na atmosfera nos processos de aplicação do DDT inicia o processo de transferência. Goldberg *et al.* (1971b) estimaram que 25% do DDT produzido no mundo foi transferido para os oceanos, ou seja pelo transporte atmosférico ou pelas águas de drenagem das terras e rios.

Resíduos de DDT foram encontrados em água de chuva e na poeira atmosférica coletadas sobre os oceanos (Risebrough *et al.*, 1968; Seba & Prospero, 1971).

Tabela 2. Concentração de organoclorados na água do mar na posição 0°33'W. Fevereiro 1979. Unidade ng l⁻¹

Amostra	DDT	Dieldrin	PCBs
1	0,19	0,07	0,40
2	0,21	nd	0,35
3	0,22	0,09	0,42
4	0,18	0,10	0,42
5	0,20	0,12	0,33
6	0,24	0,08	0,31
7	0,23	nd	0,44
8	0,24	0,13	0,35
9	0,21	0,09	0,38
10	0,25	0,10	0,39
11	0,19	0,10	0,33

Média DDT 0,21. Desvio-padrão 0,023

Média Dieldrin 0,10. Desvio-padrão 0,019

Média PCBs 0,37. Desvio-padrão 0,043

nd = não detectado < 0,05

As rotas de entrada dos PCBs nos oceanos foram identificadas por Nisbet & Sarofim (1972). Os principais mecanismos de entrada são a atmosfera, rios e emissários de esgotos domésticos e industriais.

Os PCBs não são liberados intencionalmente pelo homem, mas pequenas perdas acabam por provocar um fluxo crônico para o ambiente.

Conclusões

A análise de hidrocarbonetos clorados na água do mar, ao nível de ng l^{-1} , é possível, usando-se a técnica de pré-concentração em resinas poliméricas de vinil-benzeno cruzado com estireno. O método é adequado para o uso a bordo de embarcações, dando brancos aceitáveis, e é reproduzível para a água de uma mesma área.

Testes de laboratório mostraram que a resina adsorve, com boa eficiência, os organoclorados contidos em água do mar. As porcentagens de recuperação, feitas pela adição de padrões à água do mar, oscilaram de 50 a 105%, dependendo do composto, o que é razoável, considerando-se as baixas concentrações analisadas.

As principais vantagens da técnica de pré-concentração em adsorventes sólidos sobre a extração convencional com solventes, são: 1) Pode-se coletar qualquer volume de água — por exemplo, de 20 a 200 l — sem mudanças no sistema, pois a capacidade de adsorção da resina é grande; 2) A relação entre o volume de água amostrado e o volume de solvente, usado no isolamento final, é sempre grande. Com isso, o problema da contaminação pelo solvente é minimizado e o limite de detecção é aumentado; 3) A percolação direta da água pela resina e posterior eluição dos compostos adsorvidos num pequeno volume de solvente, fácil de estocar até a análise final, minimiza bastante os riscos de contaminação da amostra na coleta; 4) Após a eluição, a coluna é recuperada pela simples passagem de solvente orgânico, podendo ser usada inúmeras vezes, e 5) Após a percolação da água a ser analisada na resina, os cartuchos da mesma podem ser estocados por bastante tempo, sem que isso afete os resultados. Não é preciso fazer a eluição a bordo, caso não se disponha de facilidades para isso ou pessoal habilitado, podendo-se,

simplesmente, guardar os cartuchos e mandá-los para o laboratório em terra.

Com o uso da técnica de pré-concentração em XAD-2, é possível medir níveis de organoclorados da ordem de ng l^{-1} , com razoável segurança analítica. Porém, devido aos baixos níveis, todas as etapas do método devem ser examinadas criticamente, para se evitarem perdas ou contaminação da amostra durante a sua manipulação. Problemas de adsorção de orgânicos em superfícies do material usado podem ser sérios; assim, todas as transferências de amostra devem ser seguidas de lavagem de solventes, também para evitar perdas.

Os hidrocarbonetos clorados, encontrados com maior frequência no ambiente marinho, são os difenil-etano-clorados DDD, DDE, DDT (sendo que, normalmente, o DDE predomina) e os PCBs. Isômeros de BHC, Aldrin e heptachlor-epóxido raramente são encontrados no ambiente marinho. Os dados de DDTs e PCBs para água da região equatorial do Oceano Atlântico mostram uma tendência a serem mais baixos que os dados de áreas oceânicas do hemisfério norte. A maior parte dos hidrocarbonetos clorados do grupo do DDT está na forma de DDE e a concentração dos bifenilos policlorados (PCBs) é superior ao da somatória DDE+DDD+DDT. O Dieldrin aparece como componente menor nas amostras de água analisadas na região do Atlântico Equatorial.

O limite prático de detecção do método é de 0,1 ng/l para PCBs e de 0,05 ng/l para DDTs.

Agradecimentos

Este trabalho foi possível, graças ao Convênio FINEP/IOUSP, Subprojeto Química, que possibilitou a aquisição de material e equipamento para o Laboratório de Oceanografia Química do IOUSP. Agradecemos, ainda, aos Técnicos de Laboratório Lourival Pereira de Souza e Gilberto Ivo Sarti, pela colaboração nas análises de laboratório e na confecção de gráficos e desenhos, respectivamente. E a tripulação e oficiais do N/Oc. "Prof. W. Besnard", nossos agradecimentos pela colaboração durante a fase de coleta das amostras.

Referências bibliográficas

AHLING, B. & JENSEN, S. 1970. Reversed

- liquid partition in determination of PCBs and chlorinated pesticides in water. *Analyt. Chem.*, 42:1483-1488.
- AHNHOFF, M. & JOSEFSSON, B. 1974. Simple apparatus for on site continuous liquid-liquid extraction of organic compounds from natural water. *Analyt. Chem.*, 46:658-659.
- AUE, W. A.; SHUBHENDER, K. & CORAZAN, R. H. 1972. The use of support-bonded silicones for the extraction of organochlorides of interest from water. *J. Chromat.*, 73:99-104.
- BURNHAM, A. K.; CALDER, G. V.; FRITZ, J. S.; JUNK, G. A.; SVECH, J. & WILLS, R. 1972. Identification and estimation of neutral organic contaminants in potable water. *Analyt. Chem.*, 44:139-146.
- DAWSON, R. & RILEY, J. P. 1977. Chlorine-containing pesticides and polychlorinated biphenyls in British coastal waters. *Estuar. Coastal mar. Sci.*, 5:55-66
- ELDER, D. L. & VILLENEUVE, J. P. 1977. Polychlorinated biphenyls in the Mediterranean Sea. *Bull. mar. Pollut.*, 8:19-25.
- GESSER, H. D.; CHOW, A. & DAVIS, F. C. 1971. The extraction and recovery of polychlorinated biphenyls (PCB) using porous polyurethane foam. *Analyt. Lett.*, 4(12):883-886.
- GOLDBERG, C. M.; DELONG, G. L. & KAHN, L. 1971a. Continuous extraction of organic materials from waters. *Environ. Sci. Technol.*, 5:161.
- _____ ; BUTLER, P.; RISEBROUGH, R. W. & MENZEL, D., ed. 1971b. Chlorinated hydrocarbons in the marine environment. Washington, D.C., National Academy of Science, 47p.
- HARVEY, G. R. 1972. Adsorption of chlorinated hydrocarbons from seawater by a crosslinked polymer. *Techn. Rep.*, Woods Hole Oceanographic Institute, (72-86):1-13.
- _____ & STEINHAEUER, W. G. 1974. Atmospheric transport of polychlorinobiphenyls to the North Atlantic. *Atmos. Environ.*, 9:777-782.
- HARVEY, G. R. & STEINHAEUER, W. G. 1976. Transport pathways of polychlorinated biphenyls in Atlantic water. *J. mar. Res.*, 34(4):561-575.
- _____ & MIKLAS, H. P. 1974. Decline of PCBs concentration in North Atlantic surface water. *Nature, Lond.*, 252:387-388.
- _____ & TEAL, J. M. 1973. Polychlorinated biphenyls in North Atlantic ocean water. *Science, N.Y.*, 180:643-644.
- JERNELOV, A. 1974. Heavy metals, metalloids and synthetic organics. *In: Goldberg, E.D., ed. - The sea. v. 5, Marine chemistry.* New York, John Wiley, p. 799-816.
- KAHN, L. & WAYMAN, C. H. 1964. Apparatus for continuous extraction of non polar compounds from water applied to the determination of chlorinated pesticides and intermediates. *Analyt. Chem.*, 36:1340-1343.
- NISBET, I. C. T. & SAROFIM, A. F. 1972. Roles and routes of transport of PCBs in the environment. *Environ. Health. Perspect.*, 7:21.
- OSTERROTH, C. 1977. Dissolved PCBs and chlorinated hydrocarbons pesticides in the Baltic determined by two different sampling procedures. *Mar. Chem.*, 5:113-119.
- RILEY, J. P. & TAYLOR, D. 1960. The analytical concentration of traces of dissolved organic materials from seawater with amberlite XAD-1 resin. *Analytica chim. Acta*, 46:307-308.
- RISEBROUGH, R. W.; HUGGET, R. J.; GRIFFIN, R. J. & GOLDBERG, E. D. 1968. Pesticides: transatlantic movement in the Northeast trades. *Science, N.Y.*, 159:1233-1235.
- ROHM and HAAS Co. 1970 Amberlite XAD-2. *Tech. Bull.*, Ion Exchange Dept., Philadelphia P.a. 19105 April 1970.
- SEBA, D. B. & PROSPERO, J. M. 1971. Pesticides in the lower atmosphere of the northern equatorial Atlantic Ocean. *Atmos. Environ.* 5:1043-1050.

SPROUL, O. J. & RYCHMAN, D. W. 1961. Significance of trace organics in water pollution studies. J. Wat. Pollut. Control. Fed., Washington, 33:1188-1196.

WERNER, A. E. & WALDICHUK, M. 1962. A continuous liquid-liquid extractor. Analyt. Chem., 34:1674-1676.

(Recebido 16-mar-1983;
aceito 06-set-1983)

UTHE, J. F. & REINK, J. 1972. Extraction of organochlorine pesticides from water by porous polyurethane coated with selective absorbent. Environ. Lett., 3(2):117-135.