

M.C.C. Dias¹, L.C. Paraiba², V.L. Tornisielo¹ & L.A. Maranhão¹

¹Laboratório de Ecotoxicologia, CENA, USP, Piracicaba, São Paulo, Brasil. (e-mail: mcccdias@gmail.com)

²Laboratório de Geotecnologias e Métodos Quantitativos, Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, Brasil.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar o fator de bioconcentração do inseticida permetrina em peixes paulistinha (*Danio rerio*), utilizando um modelo cinético, concentrações na água e concentrações em peixes de um experimento no qual a permetrina degradou na água. A permetrina é um piretróide sintético de largo espectro amplamente utilizado no combate de insetos, tendo sido relatado pela primeira vez em 1973 e comercializado a partir de 1977 como um piretróide fotoestável. Este inseticida é um potencial poluente de ecossistemas aquáticos e pode ser tóxico para várias espécies de organismos. O valor do fator de bioconcentração da permetrina em paulistinha foi determinado experimentalmente em $5,8 \times 10^6$ L kg⁻¹. Valores limites seguros de concentrações da permetrina em ambiente aquático e de concentrações da permetrina em peixe podem ser estimados por meio do fator de bioconcentração.

PALAVRAS-CHAVE: Agrotóxico, pesticida, piretróide, fator de bioconcentração, bioacumulação.

BIOCONCENTRATION OF PERMETHRIN INSECTICIDE IN ZEBRA FISH (*Danio rerio*)

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the bioconcentration factor of permethrin insecticide in zebra fish (*Danio rerio*), using a kinetic model, concentrations in water and concentrations in fish in an experiment in which permethrin degraded in water. Permethrin is a synthetic pyrethroid and an effective insecticide of broad range used against insects, having been first reported in 1973 and commercialized in 1977 as a photostable pyrethroid. This insecticide is a potential pollutant of the aquatic ecosystem and can be toxic to some species of organisms. The value of the bioconcentration factor of permethrin in zebra fish was determined experimentally at 5.8×10^6 L kg⁻¹. Safe limit values of concentrations of permethrin in aquatic environment and fish can be estimated by means of the bioconcentration factor.

Key words: agrochemical, pyrethroid, bioconcentration factor, bioaccumulation.

INTRODUÇÃO

Devido a sua importância como indicadores de qualidade ambiental algumas espécies de peixes são utilizadas como organismos testes em estudos ecotoxicológicos. Os organismos aquáticos podem bioconcentrar pesticidas dissolvidos na água, sorvidos no material em suspensão, sorvidos no material de fundo ou concentrados na cadeia alimentar de ambientes aquáticos, já que os pesticidas usados pelas atividades agrícolas podem contaminar corpos naturais de água (Tomita & Beyruth, 2002; Nimmo, 1985).

A bioconcentração de um pesticida em um organismo é o aumento da concentração do pesticida no organismo em relação à concentração do pesticida na água (Veith, 1979; Spacie & Hamelink, 1985). O fator de bioconcentração (BCF) de um pesticida em um peixe é um coeficiente de partição do pesticida entre o peixe e a água que exprime o grau de afinidade do pesticida pelo peixe. O BCF permite estimar a ingestão diária do pesticida por meio do consumo diário de peixes e auxilia no estabelecimento de limites seguros de concentrações do pesticida na água (Spacie & Hamelink, 1985).

Quando o pesticida degrada na água, segundo uma equação cinética de primeira ordem, o valor do BCF pode ser calculado por meio de um modelo cinético apropriado utilizando concentrações do pesticida na água e no peixe. O modelo e as concentrações são utilizados para determinar parâmetros cinéticos que permitem calcular o BCF do pesticida no peixe (Lopes et al., 2006). Esta possibilidade elimina a necessidade de realizar o experimento clássico de duas fases, acumulação e eliminação, recomendado pela OECD (OECD, 1993).

Piretróides são compostos orgânicos sintéticos relacionados estruturalmente com os inseticidas piretrinas e cinerinas extraídos das flores do *Pyrethrum*, uma espécie de *Chrysanthemum*. A permetrina é um piretróide de largo espectro amplamente utilizado no combate de insetos, tendo sido relatado pela primeira vez por Elliott et al. (1973) e comercializado a partir de 1977 como um piretróide fotoestável (Primo & Carrasco, 1980).

A permetrina é utilizada na conservação de madeira, na proteção de grãos armazenados, na proteção de plantas cultivadas e atua em insetos nos mecanismos de condução de impulsos nervosos causando paralisia rápida seguida de morte (Buchel, 1983; Primo & Carrasco, 1980; Thomson, 1994; FARM, 2001). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), as formulações comerciais de produtos contendo a permetrina são classificadas nas classes toxicológicas II ou III (TOXNET, 2004; EPA, 2006).

O peixe paulistinha é um organismo recomendado por agências reguladoras como uma espécie teste em ensaios ecotoxicológicos. Estes peixes são internacionalmente conhecidos como "zebra fish" e também são utilizados em estudos de genética, em testes ecotoxicológicos para registro de pesticidas e em testes para determinação da qualidade de águas (Crede, 2004).

O objetivo deste trabalho foi determinar o BCF do inseticida permetrina em peixes paulistinha (*Danio rerio*), utilizando um modelo cinético, concentrações na água, concentrações em peixes de um experimento no qual a permetrina degradou na água.

MATERIAL E MÉTODOS

Espécie teste: peixes paulistinha adultos medindo em média 5,0 cm de comprimento e pesando em média 0,30 g foram adquiridos em um criadouro comercial, aclimatados por uma semana, mantidos em aquários com capacidade de 20 L com 12 L de água não clorada instalados em uma sala com temperatura média de 24,5 °C e alimentados diariamente com ração comercial moída não contaminada.

O pesticida: o inseticida permetrina grau técnico, foi empregado nos ensaios com seu correspondente radiomarcado uniformemente nos carbonos do anel (^{14}C), com atividade específica de 2,22 GBq mmole $^{-1}$, pureza radioquímica > 95% fornecido pelo Laboratório de Ecotoxicologia do CENA e solubilidade em água de 0,2 m L $^{-1}$ a 20°C (Tomlin, 1994).

O meio aquático: a água utilizada para a manutenção dos peixes nos aquários foi proveniente de um manancial de boa qualidade, não contaminado, do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA. Os aquários foram mantidos sob aeração permanente durante a condução dos experimentos e a luminosidade diária da sala onde se encontravam foi de 16 horas de luz e 8 horas de escuro. As características químicas da água utilizada nos experimentos foram: oxigênio dissolvido de 8 mg L $^{-1}$ e pH de 8,08. As características físicas da água foram: 1759 $\mu\text{S cm}^{-1}$ de condutividade elétrica e de 24,5 °C de temperatura média.

Experimento de bioconcentração: em cada um de três aquários de 20 litros foram colocados 12 litros de água de cultivo e 15 peixes paulistinhas previamente aclimatados. A concentração inicial média da permetrina nos três aquários variou entre 0,415 e 0,418 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estas concentrações foram decorrentes da aplicação em cada aquário de 5,4 μg de permetrina radiomarcada e são significativamente inferiores a CL50 da permetrina encontrada na literatura para várias espécies de peixes (Baber et al., 2003). A Concentração Letal Média (CL50) de um agente tóxico é a concentração que causa mortalidade em 50% dos organismos. Após as aplicações, a partir das 12 horas e de 12 em 12 horas até as 264 horas, um peixe de cada aquário foi coletado para análise. Cada peixe foi processado por combustão em um oxidador biológico para determinar a concentração da permetrina em um cintilador líquido. A cada coleta de peixe, 5 ml de água foi coletada para determinar a concentração da permetrina na água.

O modelo cinético: a degradação da permetrina na água foi modelada pela equação cinética de primeira ordem dada por:

$$C_w(t) = a_w e^{-b_w t} \quad (1)$$

onde C_w ($\mu\text{g L}^{-1}$) é a concentração da permetrina na água. As constantes a_w e b_w são valores numéricos determinados por ajuste numérico não-linear. A cinética de acumulação e eliminação da permetrina nos peixes foi modelada pela equação dada por:

$$C_f(t) = a(e^{-bt} - e^{-ct}) \quad (2)$$

onde C_f ($\mu\text{g mg}^{-1}$) é a concentração da permetrina no peixe. As constantes a , b e c são valores numéricos determinados por ajuste numérico não-linear.

A equação (2) permite estimar o tempo no qual a concentração da permetrina no peixe é máxima, t_{max} (h). O valor de t_{max} foi estimado por:

$$t_{\text{max}} = \frac{\ln b - \ln c}{b - c} \quad (3)$$

O BCF da permetrina no peixe foi calculado no ponto de equilíbrio cinético entre a concentração da permetrina na água e no peixe. Esta condição é alcançada quando $\frac{dC_f}{dt} = 0$, fazendo com que o fator de bioconcentração seja estimado por (Lopes et al., 2006):

$$BCF = \frac{C_f(t_{\text{max}})}{C_w(t_{\text{max}})} = \frac{a(e^{-bt_{\text{max}}} - e^{-ct_{\text{max}}})}{a_w e^{-b_w t_{\text{max}}}} \quad (4)$$

onde BCF ($L\text{ mg}^{-1}$ ou $10^6 \times L\text{ kg}^{-1}$) é o fator de bioconcentração da permetrina no peixe. Os parâmetros a_w e b_w da equação (1) e a , b e c da equação (2) foram determinados por ajuste numérico não linear utilizando dados experimentais de concentrações da permetrina na água e nos peixes e o procedimento PROC NLIN do SAS/STAT (SAS, 1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de permetrina na água dos aquários e nos peixes paulistinhas amostradas na seqüência de tempo selecionada permitiram ajustar numericamente as equações (1) e (2) produzindo as equações:

$$C_w(t) = 0,4175e^{-2,1610^{-2}t} \quad R^2 = 0,96 \quad \text{e} \quad P < 0,01 \quad (5)$$

$$C_f(t) = 0,1105(e^{-0,0494t} - e^{-0,0525t}) \quad R^2 = 0,90 \quad \text{e} \quad P < 0,01 \quad (6)$$

Utilizando as equações (3) - (6) foi possível estimar em $5,8\text{ L mg}^{-1}$ o valor do BCF da permetrina em peixes paulistinha. O tempo necessário para a permetrina alcançar a concentração máxima nos peixes foi de 21,7 h ou cerca de um dia ($t_{\text{max}} = 21,7\text{ h}$). A cinética de primeira ordem descrita pela equação (5) e a de bioconcentração descrita pela equação (6) são apresentadas na Fig. 1 e Fig. 2, respectivamente.

O BCF de $5,8\text{ L mg}^{-1}$ (ou $5,8 \times 10^6\text{ L kg}^{-1}$) e a ingestão diária aceitável (IDA) para permetrina de $0,05\text{ mg kg}^{-1}$ de peso corpóreo, de acordo com a definição de Codex Alimentarius (2001) e EPA (2006), permitem estimar uma concentração máxima teórica da permetrina na água em $1,21 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Essa concentração foi estimada supondo-se o peso corpóreo de 70 kg para um indivíduo adulto que consuma diariamente 0,5 kg de peixe. Uma concentração de $1,21 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ é significativamente inferior, segundo Tonlin (2000), ao valor da CL50(96) de $2,5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ para truta arco iris, o valor da CL50(96) de $1,8\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, para "bluegill sunfish", o valor da CL50(48) de $0,6\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ para permetrina em dafnia e os valores da CL50 da permetrina para diversas espécies de peixes compilados por Ba'er et al. (2003). Conseqüentemente, valores de concentrações na água que impliquem em níveis aceitáveis de concentrações em peixes utilizados para o consumo humano, podem evitar efeitos tóxicos agudos em organismos da vida aquática. Um BCF de $5,8 \times 10^6\text{ L kg}^{-1}$ está de acordo com a alta afinidade da permetrina por lipídio descrita pelo valor do seu coeficiente de partição octanol-água, K_{OW} , de $1,26 \times 10^6$ ($\log K_{OW} = 6,1$) (Tomlin, 2000), pois ambos têm a mesma ordem de grandeza.

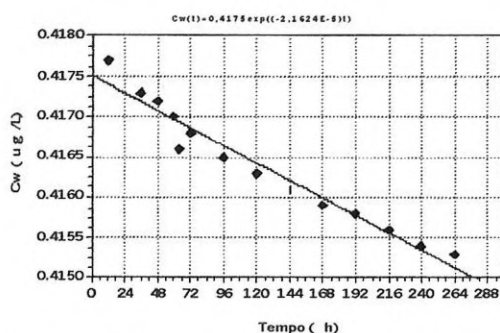


Figura 1. Concentração com o tempo da permetrina na água.

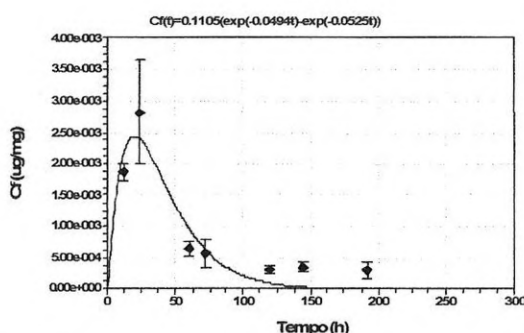


Figura 2. Concentração com o tempo da permetrina em peixes paulistinha

Modelos matemáticos similares ao descrito pelas equações (1) - (4) foram utilizados por Montañés & Hattum (1995) para estimar o BCF de chlorpyrifos em *Asellus aquaticus*, por Jonsson et al. (2000) para estimar o BCF de pyridaphenthion em *Chlorella saccharophila* e por Lopes et al. (2006) para determinar o BCF de trichlorfon em *Piaractus mesopotamicus*.

CONCLUSÕES

O valor do fator de bioconcentração da permetrina em paulistinha foi determinado experimentalmente em $5,8 \times 10^6\text{ L kg}^{-1}$. Valores limites seguros de concentrações da permetrina em ambiente aquático e de concentrações da permetrina em peixe podem ser estimados por meio do fator de bioconcentração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASER, S.; ERKOÇ, F.; SELVI, M.; KOÇAK, O. Investigation of acute toxicity of permethrin on guppies *Poecilia reticulata*. *Chemosphere*, v.51, p.469-474, 2003.
- BRADBURY, S.P.; COATS, J.R. Comparative toxicology of the pyrethroid insecticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v.108, p.133-177, 1989.

BUCHEL, K.H.; HOLMWOOD, G.M. (Ed.). **Chemistry of pesticides**. New York: John Wiley & Sons, 1983. p.5-41. [Não aparece no texto](#)

CODEX Alimentarius. **Pesticide residues in food: Maximum residue limits**. Vol. 2B. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2001.

CREDE, R. G. Paulistinhas transgênicos contra a poluição. **Vox Scientiae**, v.4, n.20, 2004.

ELLIOTT, M.; FARNHAM, A.W.; JANES, N.F.; NEEDHAM, P.H.; PULMAN, D.A.; STEVENSON, J.H. Aphotostable pyrethroid. **Nature**, v.246, p.169, 1973.

EPA. US Environmental Protection Agency. **Report on fupa tolerance reassessment progress and interim risk management decision (TRED) for permethrin**. Washington, D.C.: EPA, 2001. Disponível em: <http://www.epa.gov/IRIS/subst/0185.htm#care>. Acesso em: 11 set. 2006.

FARM chemicals handbook. Willoughby: Meister, 2001. v.87, 1000p.

JONSSON, C.M.; PARAÍBA, L.C.; MENDOZA, M.T.; SABATER, C.; CARRASCO J.M. Bioconcentration of the insecticide pyridaphenthion by the green algae *Chlorella saccharophila*. **Chemosphere**, v.43, p.333-337, 2001.

LOPES, R.B.; PARAÍBA, L.C.; CECCARELLI, P.S.; TORNISIELO, V.L. Bioconcentration of trichlorfon insecticide in pacu (*Piaractus mesopotamicus*). **Chemosphere**, v.64, p.56-62, 2006.

MONTAÑÉS, J.F.C.; HATTUM, B.V.; DENNER, J. Bioconcentration of chlorpyrifos by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* (L.) in outdoor experimental ditches. **Environmental Pollution**, v.88, p.137-146, 1995.

NIMMO, D.R. Pesticides. In: RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. (Ed.). **Fundamentals of aquatic toxicology: Methods and applications**. New York: Hemisphere, 1985. p.335-373.

OECD. Organization for Economic Co-operation and Development). **OECD guidelines for testing of chemicals**. Paris: OECD, 1993.

PRIMO, E.; CARRASCO, J.M. **Química agrícola II: Plaguicidas y fitoreguladores**. Madrid: Alhambra Universidad, 1980.

SAS Institute. Statistical Analysis System. **SAS/STAT and SAS/OR guide for personal computer**, Version Six. Cary, 1998.

SPACIE, A.; HAMELINK, J.L. Bioaccumulation. In: RAND, G.R.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology**. New York: Hemisphere, 1985.

THOMSON, W.T. **Agricultural chemicals: Book 1 - Insecticides**. Fresno: Thomson Publications, 1997.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. **O Biológico**, v.64, n.2, p.135-142, 2002.

TOMLIN, C.D.S. **The pesticide manual**. Farnham: British Crop Protection Council, 2000.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.) **Pesticide manual: Incorporating the agrochemicals handbook: A world compendium**. 10. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry information Services, 1994.

TOXNET. **Toxicology Data Network**. Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases. Environmental Health Criteria, 94 (1990) 125p. Disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?/temp/~G7cSb0:1>. Acesso em: 08 dez. 2004.

VEITH, G.D.; DEFOE, D.L.; BERGSTEDT, B.V. Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, v.36, p.1040-1048, 1979.

Maria Carolina Coan Dias – CNPq

Pedimos a gentileza dos autores em rever as citações bibliográficas grifadas no texto (em vermelho) pois não estão de acordo com a listagem do item REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS