

Capítulo 5: Avaliação preliminar da presença de compostos organoclorados em sedimentos de lagos no trecho Coari-Manaus

Resumo: Neste trabalho foi realizada análise de 10 pesticidas organoclorados (HCB, lindano (γ HCH), heptacloro, aldrina, Dieldrina, Endrina, *pp'*DDE, *pp'*DDD, *pp'*DDT e Mirex) nos sedimentos de lagos no trecho Coari-Manaus, e em sedimento de ambiente impactado como o da área industrial de Manaus e da Baía de Guanabara no Rio de Janeiro. Os métodos de análise foram implantados com condições satisfatórias para determinações de organoclorados por CG-DCE. Análise qualitativa de identificação de mistura industrial de PCB (Aroclor 1254) também foi realizada. Dentre os compostos determinados, apenas o *pp'*DDE e o *pp'*DDD foram encontrados a níveis traço (máximo de $0,55 \text{ ng g}^{-1}$) nas amostras dos lagos no trecho Coari-Manaus, indicando registros da utilização do DDT no controle de vetores da malária na região. Nas amostras de áreas industriais foram encontrados níveis mais elevados para *pp'*DDE ($4,02 \text{ ng g}^{-1}$) e *pp'*DDD ($8,62 \text{ ng g}^{-1}$) além da presença de HCB, lindano e heptacloro em uma amostra da Baía de Guanabara. Também foi feita a indicação da presença de mistura industrial de PCB nestas amostras.

Palavra-chave: sedimento, pesticidas organoclorados, DDT, PCB.

5.1. Introdução

Os compostos organoclorados e bifenilas policloradas (PCB) são considerados marcadores moleculares antropogênicos. Os pesticidas organoclorados, e os PCB, em geral, usados como isolantes térmicos na indústria, deixam registros no ambiente contaminado-o por muito tempo, pois apresentam alta estabilidade estrutural e são resistentes à degradação (Peters, et al, 2004), e por isso, incluídos na classificação de poluentes orgânicos persistentes (POP). Estes são compostos lipofílicos e apresentam alto potencial para acumulação no sedimento e biota, sendo considerados de alto risco à saúde, por apresentarem atividade carcinogênica, multagênica e alterações no sistema nervoso central (Mora, et al., 2004; Paumgarten, 1997; Wolff, et al. 1993; WHO, 1979).

Os pesticidas organoclorados foram intensamente utilizados na agricultura e no combate contra vetores da malária. Já os PCB foram largamente usados nas indústrias termoelétricas e eletro-eletrônicas como, por exemplo, fluidos para resfriamento em transformadores, lubrificantes hidráulicos. Estes podem apresentar, em sua estrutura diversas substituições possíveis, contendo de 1 a 10 átomos de cloro (estrutura geral no Anexo VIII), o que resulta em até 209 estruturas diferentes denominadas congêneres (Penteado & Vas, 2001).

No Brasil, os POP foram usados sem nenhum controle desde aproximadamente 1940 por subseqüentes 30 anos, quando no final dos anos de 1970, começaram as proibições para uso destes produtos devido a alertas de trabalhos científicos sobre as suas características de alta toxicidade. Os POP, foram banidos para comercialização e uso a mais de duas décadas. No entanto, em alguns países a utilização foi continuada. Tais compostos podem ser encontrados em lugares distantes da fonte de introdução devido ao transporte atmosférico (www.chem.unep.ch/POP/default.html).

Pesticidas como hexaclorobenzeno (HCB), lindano (γ -HCH), heptacloro, aldrin, endrin, dieldrin, DDT, DDE, DDD, mirex e os PCB (ver estruturas no Anexo VIII) ainda são encontrados no ambiente e na biota que lá residem (Penteado & Vaz, 2001; Sapozhnikova et al., 2004). Covaci et al. 2005 encontraram concentrações de HCB com 0,5 a 1,3 ng g⁻¹ e *pp*'DDT com 6,6 a 44,4 ng g⁻¹ em sedimento coletado no ano de 2000 no rio Scheldt na Bélgica. Há registros da presença de *pp*'DDT e seus metabolitos *pp*'DDE e *pp*'DDD em sedimentos dos rios Tapajós e Madeira na Amazônia, coletados em 1997 (Torres, 2002).

O DDT técnico, largamente usado desde 1943 na agricultura e no controle de vetores da malária, em geral, é formado por uma mistura contendo aproximadamente 77% de *pp*'DDT, 14,9 % de *op*'DDT e outros 3 compostos em menores proporções (Silva, 2000). A tabela 5.1 apresenta uma formação típica de DDT grau técnico.

Tabela 5.1: Composição de DDT técnico com diferentes metabolitos.

Compostos	Nomenclatura	% no DDT técnico	Fórmula	Peso Molecular
<i>pp</i> 'DDT	1,1'.(2,2,2.tricloro-1-etilideno) bis (4-clorobenzeno)	77,1	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,5
<i>op</i> 'DDT	1-cloro.2.(2,2,2.tricloro.1.(4-clorofenil) etil) benzeno	14,9	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,5
<i>pp</i> 'TDE	1,1'.(2,2. dicloroetilideno) bis (4-clorobenzeno)	0,3	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,0
<i>op</i> 'TDE	1-cloro.2.(2,2,2.dicloro.1.(4-clorofenil) etil) benzeno	0,1	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,0
<i>pp</i> 'DDE	1,1'.(dicloroetenilideno) bis (4-clorobenzeno)	4,0	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₅	318,0
	Outras substâncias	3,5	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	

O DDT (diclorodifeniltricloroetano), que é um dos pesticidas que apresenta maior estabilidade no ambiente, foi liberado para uso em alguns países devido ao trabalho de controle de vetores de doenças. No Brasil, este pesticida foi usado intensamente, sobretudo na Amazônia, por causa da malária. A utilização do DDT foi proibida definitivamente no Brasil pelo Projeto Lei no Senado N° 416 de 1999, que também proibiu a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, e a sua comercialização. Este projeto cita que entre 1990 e 1995, cerca de 3000 toneladas foram empregadas na Amazônia para controlar a malária. As conseqüências do uso deste pesticida no ecossistema não são conhecidas.

As cidades amazônicas, em sua maioria, situam-se às margens dos rios, que sofrem influência antropogênica derivadas de atividades agrícola e pecuária na várzea, e principalmente o combate vetores da malária. Portanto, a identificação desses compostos contribui para o enriquecimento de dados históricos sobre o uso destes pesticidas, além de contribuir com dados basais e controle para diagnóstico de contaminação nos sedimentos do trecho Coari-Manaus.

5.2. Área de estudo

Este estudo foi realizado em 6 lagos no trecho Coari-Manaus (ver Capítulo 2), com investigação de sedimento superficial nas duas coletas realizadas. As estações de coleta estão listadas na Tabela 5.2.

Seguindo a avaliação de compostos organoclorados, foi realizada análise de perfil de sedimento no Lago do Baixio (perfil 1LA). Este lago foi escolhido para análise de pesticidas pois, dentre as estações da área de estudo (trecho Coari-Manaus), o Lago do Baixio que localiza-se na comunidade Santa Luzia do Baixio pertence a uma área rural, próxima a ocupação de várias outras comunidades, caracterizando um ambiente propício ao uso de pesticidas para o combate contra vetor da malária.

Tabela 5.2: Locais onde foram analisados pesticidas organoclorados.

Estação	Local	Origem
1L	Lago do Baixio	Trecho Coari-Manaus
5L	Lago Ananá	
6L	Lago Araçá	
7L	Lago Maracá	
8C	Lago Coari	
9L	Lago Aruã	
IND5	Igarapé do Quarenta	Manaus
IND6	Igarapé Cururu	
RB1	Baía de Guanabara	Rio de Janeiro
RB2	Baía de Guanabara	

Foram também analisados sedimentos de áreas reconhecidamente poluídas, localizadas próximas a ocupações residenciais e a áreas industriais. Objetivo envolvente intesão investiativa da possível ocorrência de POP nessas áreas.

As estações IND5 e IND6 estão localizadas na área industrial de Manaus. A estação IND5 é localizada no Iguarapé do Quarenta, que tem grande parte de suas margens ocupadas também por casas, além das fábricas. A IND6 está localizada no Iguarapé Cururu, que é um contribuinte direto do Rio Negro e contém uma vila residencial à sua margens direita. Em época de alto índice de malária, em Manaus, todas as áreas da periferia e nas pequenas floretas dos igarapés próximos à ocupações residênciais, era realizado o trabalho de burrifação de pesticida DDT para controle de vetores da malária. Atualmente é usado pesticida piretróide no controle (Waichman *et al.* 2007).

As estações RB1 e RB2 estão localizadas na Baía de Guanabara no Rio de Janeiro. A estação RB1 apresenta-se em uma área de proteção ambiental (APA) da baía, mas que contém atividades agrícolas em sua proximidade. A RB2 apresenta-se na desenhocadura do rio Iguazu que é uma região de grande área industrial.

5.3. Métodos Experimentais

5.3.1. Amostragem

As metodologias de amostragem e armazenamento de amostras de sedimento foram as mesmas aplicadas para hidrocarbonetos, descritas no Capítulo 2.

5.3.2. Metodologia

Para a realização da investigação de compostos organoclorados nas amostras de sedimento, foi implantado um protocolo analítico adaptado do método UNEP 71 e envolveu basicamente três etapas: extração, fracionamento, e detrminação por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (CG-DCE) com padronização interna. O processo foi avaliado através de materiais certificados de referência (MRC- NIST 1994) para sedimento.

5.3.3. Extração

Para a extração dos organoclorados foi utilizado o mesmo método dos hidrocarbonetos, com a extração em Soxhlet por 24 h com mistura de 100 mL de

diclorometano e 100 mL de acetona (1:1) e adição de padrão sub-rogado (PCB29) para verificar a eficiência do método. Foi testada, anteriormente, a extração com mistura de solvente n-hexano e acetona, como é sugerido em algumas publicações na literatura, no entanto, o uso do n-hexano mostrou-se pouco eficiente apresentando baixa recuperação dos padrões de referência.

5.3.4. Fracionamento e limpeza

Após vários testes de ajuste na etapa de cromatografia líquida, utilizando diferentes adsorventes, como o florisil (MgO_3Si) e a sílica gel (O_2Si), foi estabelecido o método adequado para que, o grupo de PCB na mistura de aroclor 1254 fosse eluído completamente na primeira fração. Separando na segunda fração os pesticidas organoclorados, que poderiam interferir na análise cromatográfica do grupo das bifenilas (Figura 5.1).

O método de fracionamento de melhor desempenho foi aquele que utilizou a sílica gel. O florisil não apresentou resultados satisfatórios, mostrando características de instabilidade no fracionamento dos compostos. Outra dificuldade para uso do florisil é a difícil aquisição para análise de rotina devido a burocracias de importação do produto.

O fracionamento e os processos de limpeza do extrato foram realizados em coluna de cromatografia líquida de vidro de 1,0 cm de diâmetro interno, usando 11,0 g de sílica gel ativada, 1,0 g de alumina 2% (p/v) desativada e 1,0 g de sulfato de sódio e cobre ativado. A eluição da primeira fração deu-se com 90 mL de n-hexano e com 2% de diclorometano. A segunda fração foi eluída com 40 mL de diclorometano. A concentração dos extratos e frações foram realizados com evaporador rotativo e fluxo contínuo de nitrogênio.

Para o teste de fracionamento usou-se solução padrão mista com 14 organoclorados e PCB. A Figura 5.1 mostra os cromatogramas das duas frações obtidas pelo fracionamento da mistura dos padrões.

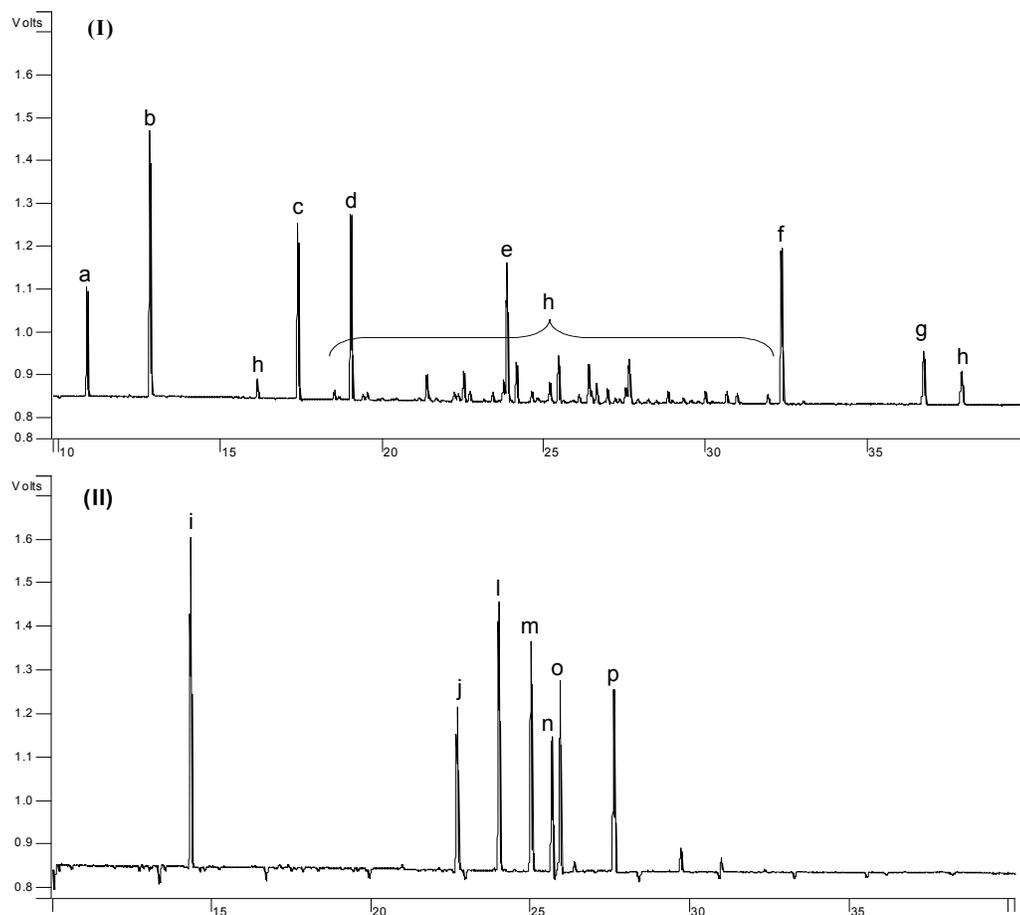


Figura 5.1: Demonstração da separação dos compostos em duas frações na análise por CG-DCE: (I) F1 com (a) TCMX, (b) HCB (hexaclorobenzeno), (c) heptacloro, (d) aldrina, (e) *pp'*DDE, (f) mirex (g) octacloronaftaleno (h) PCB em mistura de Aroclor 1254 + PCB29 e PCB209; (II) F2 com (i) Lindano(γ HCH), (j) α -endossulfano, (l) dieldrina, (m) endrina, (n) β -endossulfano, (o) *pp'*DDD e (p) *pp'*DDDT.

5.3.5. Quantificação

A quantificação baseou-se no uso de curva de calibração com padronização interna. A curva de calibração para o método analítico foi construída usando-se solução padrão concentrada contendo todos os compostos de interesse para a determinação (HCB (Hexaclorobenzeno), lindano (γ HCH), heptacloro, aldrina, dieldrina, endrina, *pp'*DDE, *pp'*DDD, *pp'*DDT e Mirex) (Figura 5.2a). Com esta solução preparou-se as diluições para os níveis adequados de calibração do método com padronização interna, dados a seguir: 2,5, 5, 10, 20, 50, 100, 250 ng g⁻¹.

Os organoclorados recolhidos em cada fração foram transferidos para balão volumétrico de 1,0 mL, com adição de 20 μ L de solução do padrão interno

octacloronaftaleno a 5000 ng mL⁻¹.

Não houve tempo hábil para ajustar o método analítico para quantificação de mistura industrial Aroclor 1254 (Figura 5.2b), portanto para o grupo de bifenilas policloradas foi realizada apenas uma análise qualitativa baseando-se nos perfis cromatográficos das misturas industriais Aroclor 1254 e 1260 (Figura 5.3), demonstrados no IOC Manual and Guides 27 (1993). Cada mistura apresenta uma variação específica do percentual de PCB presentes.

5.3.6. Análise instrumental

Durante todo o trabalho com os organoclorados foram realizadas as determinações dos compostos por cromatografia gasosa com detector de captura de electrons (CG-DCE) (UNEP71 adaptado) em instrumento Varian Star 3600, utilizando coluna capilar de BPX5 (30 m x 0,32 mm, 0,25 µm). Foram aplicadas as seguintes condições instrumentais:

- Gás carreador Hélio com vazão de 2,00 mL min⁻¹;
- Injetor a 250 °C, no modo splitless;
- Detector a 300 °C com gás Nitrogênio a 32 mL min⁻¹ como make-up.
- Condições de temperatura da coluna capilar:
 - Temperatura inicial a 60 °C, permanecendo por 0,50 min. Elevação da temperatura até atingir 130 °C a 45 °C min⁻¹. Uma segunda elevação da temperatura até atingir 260 °C a 4 °C min⁻¹. Permanecendo em isoterma por 10 min.

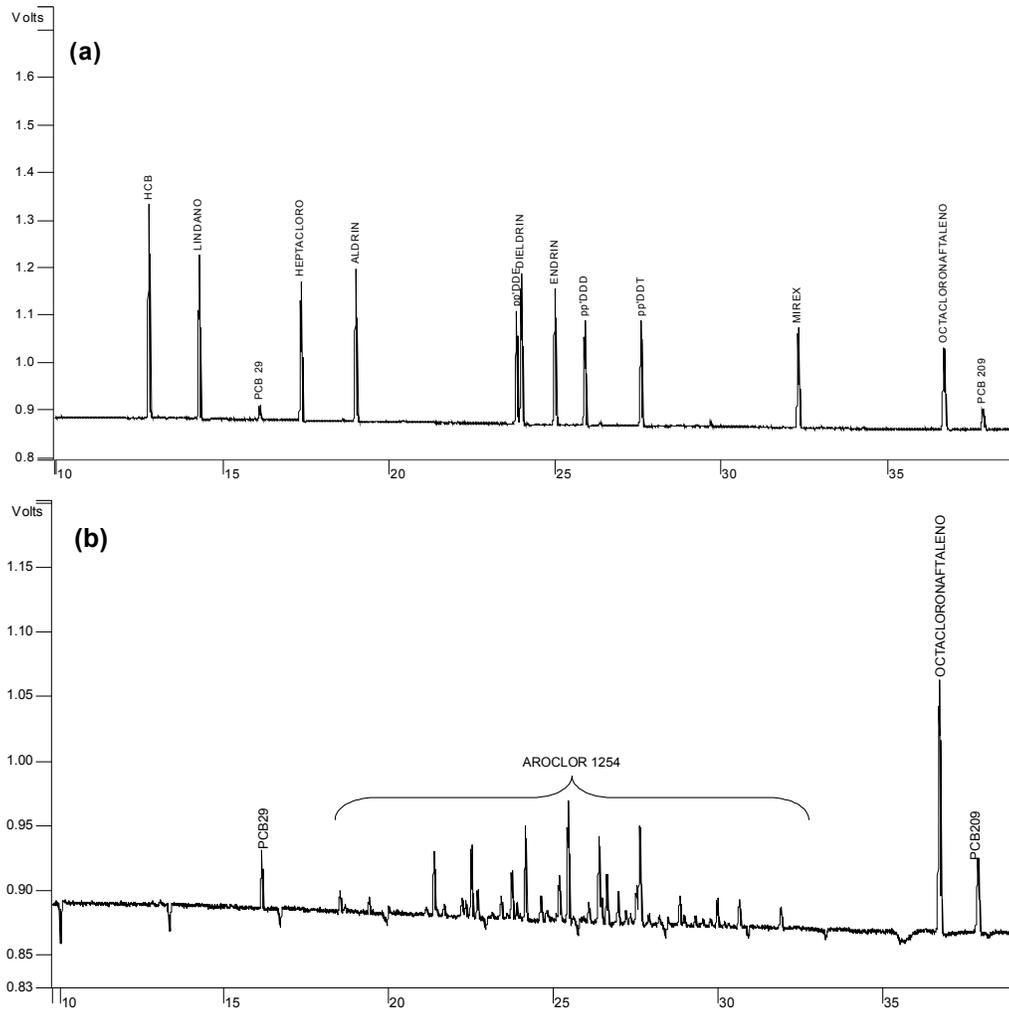


Figura 5.2: Cromatograma de íons de: (a) demonstração de ordem de eluição de pesticidas organoclorados (b) perfil cromatográfico de PCB em Aroclor 1254.

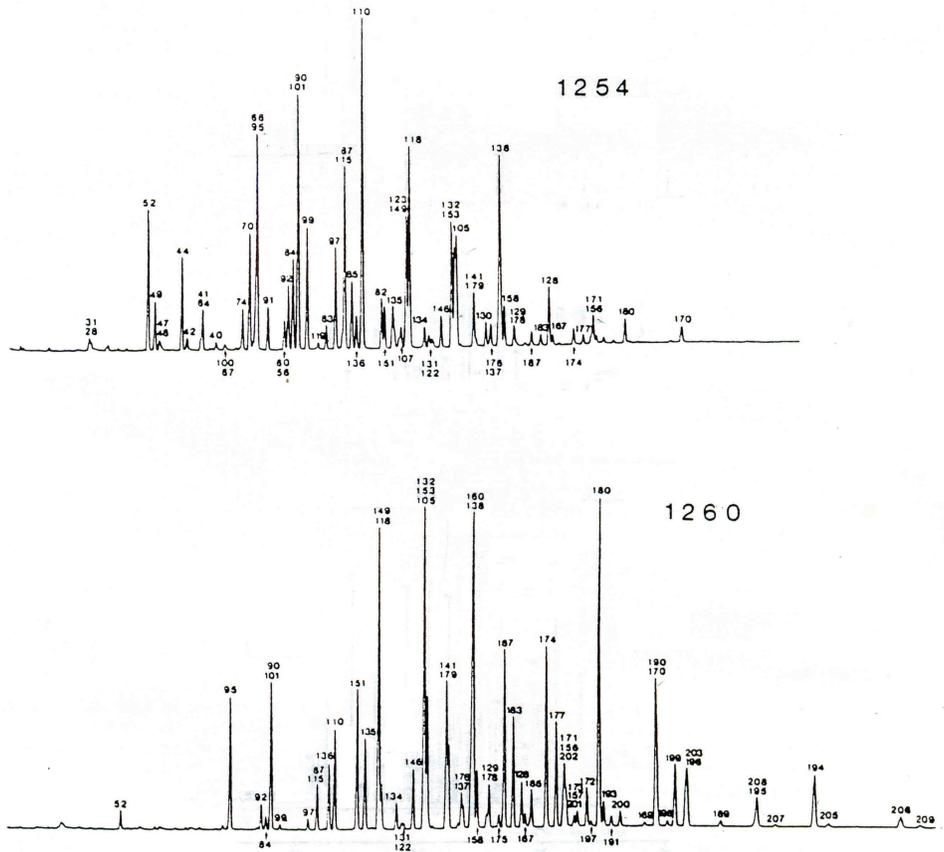


Figura 5.3: Perfil cromatográfico de PCB em misturas industriais Aroclor 1254 e 1260 (Fonte: IOC Manual and Guides 27, 1993)

5.3.7. Ajuste do método de análise

Cada composto foi injetado individualmente para ser conhecido seu tempo de retenção.

Foram obtidos coeficientes de correlação de 0,994 – 0,999 para as curvas de calibração. O limite de detecção do método de análise foi determinado com base no desvio padrão obtido para soluções padrões injetadas 10 vezes, e variou de 0,01 – 0,04 ng mL⁻¹ (n=10). A repetibilidade de análise dos organoclorados foi satisfatória, a qual foi realizada com solução padrão de ~50 ng mL⁻¹ injetada 10 vezes, em análise por CG-DCE, conforme demonstrada na Tabela 5.3.

O limite de quantificação do método analítico foi 0,13 ng g⁻¹ para 20 g de sedimento seco. A recuperação do padrão subrogado adicionado à amostra antes da etapa de extração foi entre 78,1 e 124%.

Tabela 5.3: Limites de detecção e repetibilidade de análise (solução padrão de ~50 ng mL⁻¹ injetada 10 vezes no CG-DCE).

Compostos	LDM (n=10)	Concentração conhecida do padrão de 50	Concentração média obtida (n=10)	% recuperação
HCB	0,02	62,2	66,1 ± 1,45	106
Lindano	0,01	50,2	52,7 ± 1,04	105
PCB 29 (pr)	0,02	20,2	21,0 ± 1,27	104
Heptacloro	0,01	52,0	56,4 ± 0,61	108
Aldrin	0,02	51,0	53,8 ± 1,36	106
<i>pp'</i> DDE	0,02	51,0	53,0 ± 1,20	104
Dieldrin	0,02	51,6	54,7 ± 1,58	106
Endrin	0,04	68,2	70,3 ± 2,51	103
<i>pp'</i> DDD	0,01	50,8	52,7 ± 1,01	104
<i>Pp'</i> DDT	0,01	50,2	53,4 ± 1,03	106
Mirex	0,02	48,0	50,1 ± 0,88	104

LDM: limite de detecção do método; concentrações em ng mL⁻¹

Foi realizada a adição de solução mista de padrões em 2 brancos e em 2 amostra (20 g) de sedimento (adição de ~100 ng mL⁻¹ de solução mista de organoclorado antes da extração). A adição de concentrações conhecidas dos padrões de referência, no início do processo, é indicada para verificar a eficiência dos métodos aplicados na análise. Na Tabela 5.4, observa-se uma recuperação satisfatória para todos os compostos, indicando uma boa aplicação dos métodos estabelecidos para as análises nos sedimentos.

Tabela 5.4: Repetibilidade do método aplicado para análise de organoclorados.

Compostos	Concentração conhecida*	Br1	Br2	Sd1	Sd2	Concentração média obtida	%rec média
HCB	124	97,0	116	102	112	110 ± 8,83	88,6
Lindano	100	90,8	95,0	84,3	87,6	91,6 ± 4,56	91,2
Heptacloro	104	98,0	99,9	74,3	54,4	86,1 ± 21,6	82,8
Aldrin	102	90,1	94,3	86,7	94,9	93,6 ± 3,87	91,8
<i>pp'</i> DDE	102	91,6	94,2	83,2	107	95,6 ± 9,93	93,8
Dieldrin	103	89,5	96,2	92,9	104	97,2 ± 6,29	94,2
Endrin	136	90,5	121	87,8	113	110 ± 16,6	80,5
<i>pp'</i> DDD	102	90,7	90,9	86,8	98,6	93,7 ± 4,94	92,2
<i>pp'</i> DDT	100	93,2	92,6	54,5	95,0	87,1 ± 19,6	86,8
Mirex	96,0	90,8	89,9	89,4	86,0	90,4 ± 2,08	94,2

Onde: * concentrações de organoclorados no padrão de 100 em ng mL⁻¹; Br1: branco 1; Sd1 e Sd2: sedimento (amostra 7L); concentrações em ng mL⁻¹.

Dos compostos determinados neste trabalho, apenas HCB, *pp'*DDE, *pp'*DDD e *pp'*DDT constam na lista de pesticidas organoclorados apresentada pelo MRC de sedimento (NIST 1944). Os valores obtidos foram satisfatórios, com exceção do *pp'*DDT, que apresentou um valor médio em dobro do esperado (Tabela 5.5). Isto

provavelmente tenha acontecido devido à co-eluição de algum outro composto que o MRC contenha e que não estava presente na solução mista utilizada na implantação do método. A identificação do sinal do *pp'*DDT na análise de qualquer amostra fica, então, para registro sem precisão quantitativa.

Tabela 5.5: Análise em Material de Referência Certificado (NIST 1944).

Compostos	Valor MRC esperado	Média de valores encontrado
HCB	6,03 ± 0,35	6,64 ± 0,1
<i>pp'</i> DDE	86 ± 12	105 ± 12,9
<i>pp'</i> DDD	108 ± 16	125 ± 33,6
<i>pp'</i> DDT	119 ± 11	258 ± 67,2

concentrações em ng g⁻¹

5.4. Resultados

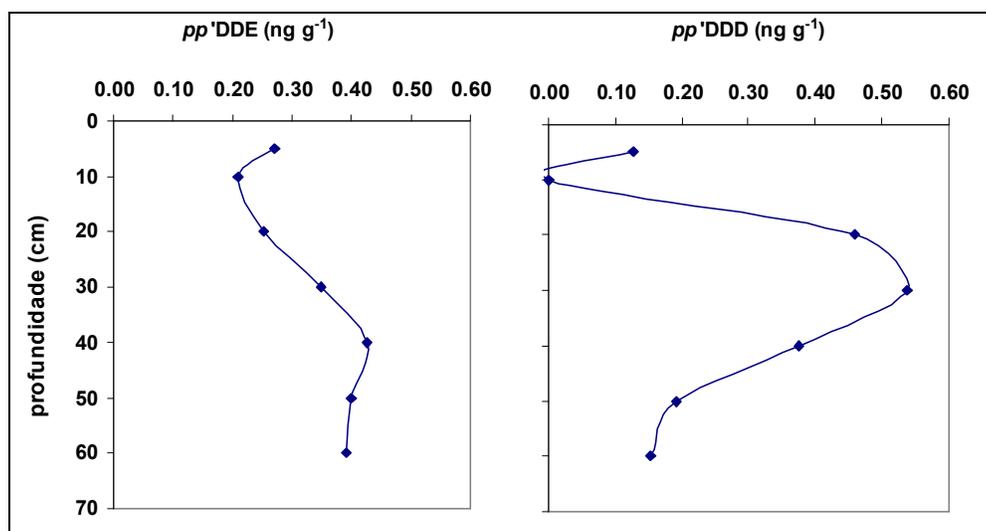
Nos sedimentos de lagos no trecho Coari-Manaus, foi identificada a presença de *pp'*DDE e *pp'*DDD a níveis traço (Tabela 5.6). Nenhuma presença de *pp'*DDT e dos outros pesticidas presentes na análise foram encontrados. Uma observação interessante é que o *pp'*DDE que é isômero do *pp'*DDT usado no combate à malária é encontrado nos lagos mais próximos aos maiores municípios no trecho Coari-Manaus. Dentre as estações de coleta, o Lago do Baixio (1L) fica situado na comunidade mais próxima à cidade de Manaus, o Lago Maracá (7L) é situado próximo a Lauro Sodré e os Lagos Coari (8LC) e o Aruã (9L) ficam próximos à cidade de Coari. O Lago do Baixio foi o único lago que apresentou traços do isômero *pp'*DDD, com isso, para completar a investigação de organoclorados nesses lagos, foi realizada análise nas camadas de sedimento do perfil 1LA (Figura 5.4).

As estações que apresentaram traços de *pp'*DDE são lugares onde provavelmente o controle de vetores da malária tenha sido mais intenso. Pois a maior incidência do mosquito fêmea *Anopheles*, transmissor do protozoário do gênero *Plasmodium* que causa a doença, ocorre em lugares periféricos e em assentamentos das cidades. Quando o ambiente natural do mosquito transmissor é modificado, conseqüentemente, ele procura abrigo nas residências transmitindo a doença (Lima et al. 2005; Viana et al. 2005).

Tabela 5.6: Valores encontrados para *pp'*DDE em lagos no trecho Coari-Manaus.

Estações	<i>pp'</i> DDE	
	Coleta I	coleta II
1L	0,55	0,25
5L	<0,13	-
6L	-	-
7L	0,18	-
8LC	-	<0,13
9L	0,29	0,38

concentrações em ng g^{-1}

Figura 5.4: Distribuição de *pp'*DDD no perfil de sedimento ao longo do Lago do Baixio (1LA).

A distribuição dos isômeros *pp'*DDE e *pp'*DDD, no perfil de sedimento do Lago do Baixio mostra claramente maiores intensidades desses compostos em sedimentos mais profundos, retratando, provavelmente, a época de intenso uso do pesticida DDT na região para o controle de vetores da malária. As concentrações destes pesticidas encontrados no trecho Coari-Manaus foram inferiores a outros registros na Amazônia.

Em estudo realizado por Torres et al. (2002), no qual o DDT e seus metabólitos foram determinados em sedimento dos rios Madeira (AM) e Tapajós (PA), verificou-se concentrações para *pp'*DDE de $0,2\text{--}20,4 \text{ ng g}^{-1}$, *pp'*DDT de $0,3\text{--}28,3 \text{ ng g}^{-1}$ e *pp'*DDD de $0,2\text{--}8,8 \text{ ng g}^{-1}$. As concentrações no rio Madeira foram sempre menores do que no rio Tapajós.

O *pp'*DDT apresenta o coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) igual a 5,0. Um $\log K_{ow}$ de 4-7 é mais propício a adsorção com lipídeos. O *pp'*DDT é um composto bastante estável, e leva alguns anos pra ser degradado ao *pp'*DDE e este por sua vez ao *pp'*DDD, sendo que o *pp'*DDD é o mais facilmente transformado em

produto hidrossolúvel (alta solubilidade em água). O *pp*'DDE, por sua vez, é mais lipossolúvel ou resistente a transformações do que o *pp*'DDT. Portanto, a tendência da contaminação mais antiga é conter maiores concentrações para o *pp*'DDE (Baird, 1995; Amato et al., 2002).

Em estudo realizado na Baía de Todos os Santos em Salvador por Tavares et al. (1999), verificaram-se concentrações elevadas tanto de *pp*'DDT (22,0 ng g⁻¹) como de *pp*'DDE (24,0 ng g⁻¹) em sedimento coletado em 1995 na Baía de Todos os Santos em Salvador, indicando um uso recente do *pp*'DDT nessa região. Tavares também encontrou outros pesticidas no sedimento da Baía de Todos os Santos, como HCB (1,82 ng g⁻¹), Lindano (11,1 ng g⁻¹), Dieldrin (4,79 ng g⁻¹) e Endrin (46,5 ng g⁻¹).

Japenga et al. (1988) encontraram na Baía de Guanabara, concentração de DDT a 150 ng g⁻¹ no sedimento. Silva (2000), neste mesmo lugar, encontrou em amostra de tecido muscular de peixes (*Mugil lisa*) concentrações de Dieldrin a 10,65 ng g⁻¹, *pp*'DDE a 17,2 ng g⁻¹ e *pp*'DDT não foi encontrado.

Os sedimentos de ambiente poluído, neste trabalho, foram de lugares estratégicos para mostrar a aplicação dos organoclorados e PCB como marcadores antropogênicos. As quatro estações ficam em área de intensa atividade industrial e ocupações residenciais. As estações são: IND5 (Iguarapé do Quarenta, ponto 5) e IND6 (Igarapé Cururu), ambas em Manaus; RB1 e RB2, ambas na Baía de Guanabara no Rio de Janeiro.

Tabela 5.7: Concentrações de organoclorados em ambiente poluído.

PESTICIDAS	IND5	IND6	RB1	RB2
HCB	-	-	-	0,36
Lindano	-	-	-	0,21
Heptacloro	-	-	-	0,51
Aldrin	-	-	-	-
<i>pp</i> 'DDE	2,11	3,24	0,37	8,62
Dieldrin	-	-	-	-
Endrin	-	-	-	-
<i>pp</i> 'DDD	0,95	4,02	0,17	1,22
<i>pp</i> 'DDT	0,33	0,58	<0,13	0,18
Mirex	-	-	-	-

concentrações em ng g⁻¹

Tabela 5.8: Limites de referência para controle de qualidade ambiental (Buchman, 1999).

PESTICIDAS	TEL	PEL
HCB	-	-
Lindano	0,94	1,38
Heptacloro	0,60	2,74
Aldrin	-	-
Pp'DDE	1,42	6,75
Dieldrin	2,85	6,65
Endrin	2,67	62,4
Pp'DDD	3,54	8,51
Pp'DDT	1,19	4,77
Mirex	-	-

concentrações em ng g⁻¹

Onde: TEL (Treshol efect level): nível abaixo do qual não se observam efeitos nocivos à comunidade biológica; PEL (probable efect level): nível acima do qual freqüentemente há efeito nocivo à comunidade biológica.

Estas estações apresentaram concentrações mais elevadas para *pp*'DDE e *pp*'DDD (Tabela 5.7), inclusive acima dos níveis de referência de TEL e PEL (Buchmam,1999) (Tabela 5.8). Nestas amostras, diferentes das do trecho Coari-Manaus, encontrou-se pico no tempo de retenção estabelecido para o *pp*'DDT. Na amostra RB2 foram identificados, também, outros pesticidas como HCB, lindano e heptacloro, no entanto com concentrações abaixo dos limites de referência, diferente do *pp*'DDE que apresentou valor acima de PEL, indicando algum efeito toxicológico pode ocorrer em organismos. A estação RB1 foi a que apresentou concentrações mais baixas.

Estas estações apresentam indicações de uso recente de pesticidas organoclorados proibidos para uso pela Organização Mundial de Saúde.

5.4.1 Bifenilas policloradas

Foi comparado o perfil cromatográfico de misturas industriais Aroclor 1254 e 1260 de bifenilas policloradas, como o de amostras analisadas. A primeira fração retirada na cromatografia líquida, na etapa de separação de frações, foi usada, também, para analisar a presença destas misturas. Os perfis cromatográficos de soluções de padrão certificado destas misturas de PCB, podem ser observados na Figura 5.5.

Das amostras analisadas, IND6 e RB2 foram as que apresentaram um perfil semelhante ao grupo de bifenilas policloradas em Aroclor 1254, indicando contaminação com esses marcadores antropogênicos (Figura 5.6). As amostras de

lagos no trecho Coari-Manaus não apresentaram nenhum perfil característico de grupos de PCB.

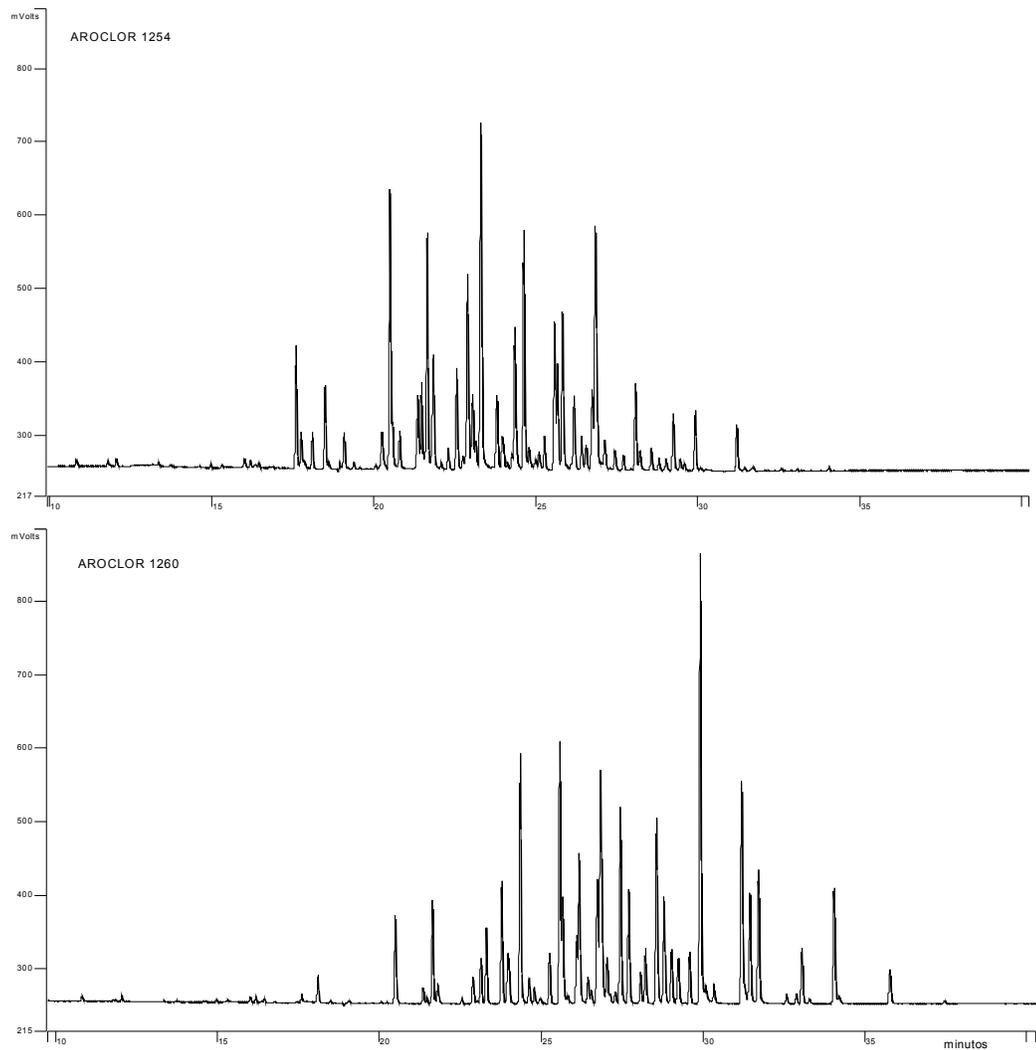


Figura 5.5: Perfil cromatográfico de PCB em soluções de padrão certificado de mistura industrial Aroclor 1254 e 1260.

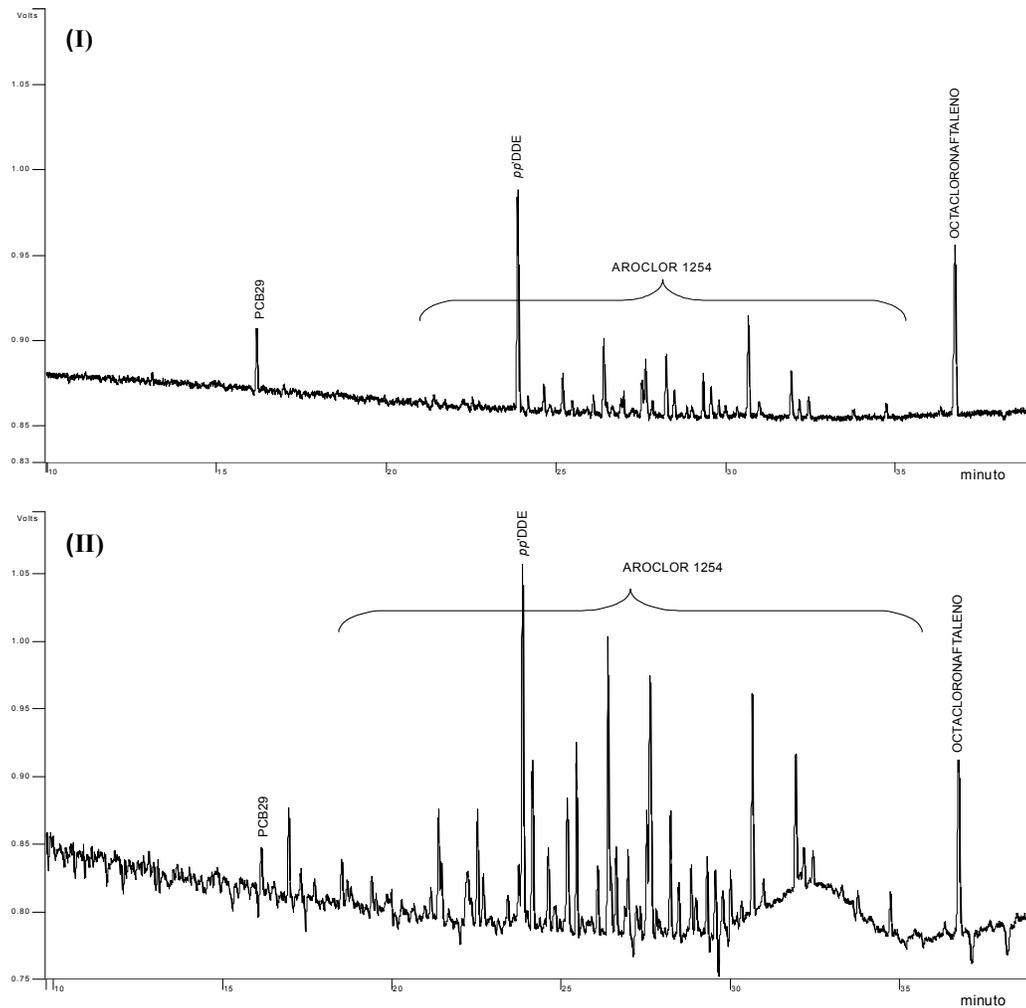


Figura 5.6: Perfis cromatográficos em amostras de sedimento para demonstração de contaminação com bifenilas policloradas: (I) IND6, (II) RB2.

5.5. Conclusão

Foi visto neste Capítulo a adaptação de métodos para a realização de análise de compostos organoclorados, a qual se mostrou satisfatória durante o processo de avaliação de repetibilidades (Tabela 5.3 e 5.4) dos métodos aplicados.

A análise de compostos organoclorados em alguns lagos no trecho Coari-Manaus mostrou apenas a presença de isômeros do DDT em baixas concentrações. O *pp'*DDE foi encontrado em sedimento superficial e na avaliação do perfil de sedimento do Lago do Baixio identificou-se a presença de *pp'*DDE e de *pp'*DDD. Nessa avaliação pode ser observada maior concentração em sedimentos mais profundos, retratando provavelmente, a época de intenso uso do DDT para controle de vetores da transmissão da malária na região. Não foi identificada a presença de HCB, lindano, heptacloro, aldrina, dieldrina, endrina, e mirex. Nenhum

perfil característico de grupos de PCB foi encontrado no trecho Coari-Manaus.

As amostras de ambientes poluídos apresentaram concentrações de *pp'*DDE e *pp'*DDD mais elevadas, além da identificação em baixas concentrações de *pp'*DDT indicando o uso recente desse pesticida. As amostras de IND6 e RB2 apresentaram valores de *pp'*DDE acima do limite de referência PEL que indica provável efeito toxicológico na comunidade biológica. Em RB2, ainda foram identificadas presenças de HCB, lindano e heptacloro, além de perfil semelhante aos do grupo PCB em misturas industriais como Aroclor 1254 e 1260.

As áreas onde localizam-se as amostras IND6 e RB2 devem ser melhor avaliadas no que diz respeito a níveis de contaminação com poluentes orgânicos persistentes.