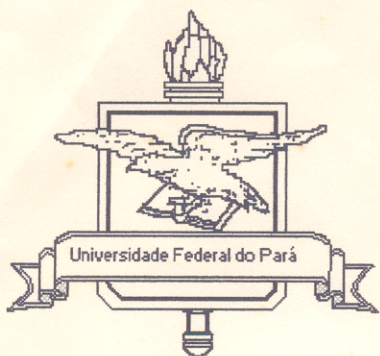




Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO AFOYA PELA
APLICAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS E ORGANOCLORADOS
NO CULTIVO DE ALGODÃO - CHINANDEGA, NICARÁGUA.**

TESE APRESENTADA POR

JOSÉ ANTONIO ALVAREZ CASTILLO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de **GEOQUÍMICA**

Data de Aprovação 25 / 05 / 1995

Comitê de Tese:

.....
NORBERT FENZI

(Orientador)

.....
WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA

.....
MARTIN KRALIK

.....
SALVADOR MONTENEGRO GUILLEN

.....
BELÉM

A meus caros pais
Cipriana e José
A minha companheira solidária
Ana C.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Norberto Fenzl pelo sua preocupação e empenho no andamento e coordenação deste projeto que fez possível meu estudo de Mestrado no Brasil. Pela sua orientação e paciência na leitura e revisão deste trabalho. Ao pessoal do ITZ na Austria pela sua colaboração.

Ao Ms. Sc. Salvador Montenegro G. Diretor do Centro de Pesquisa de Recursos Aquáticos (CIRA) em Managua, por facilitar a infra-estrutura operativa do Centro, de vital importância na realização desta pesquisa. Na sua função de co-orientador através das suas observações e leitura cuidadosa da tese.

Ao Professor Dr. Waterloo Napoleão de Lima, membro do Comitê de Tese, pelas observações apresentadas na revisão do texto da tese.

À Professora Maria Elena Bendes pela sua disposição e interesse, sugestões e observações nos diversos aspectos deste estudo.

Ao pessoal técnico de Laboratório de Cromatografia do CIRA, Licenciados Sandra Calero, Marta Lacayo y Adela Cruz, em especial a Roberto Rugama e Jorge Pitty, pela permanente colaboração e pacientes explicações no decorrer desta pesquisa tanto na parte de campo como na parte analítica e também ao companheiro David Canales.

Ao pessoal do Laboratório de Águas Naturais, Edwin Mejía, Katia Montenegro e Armando López pela sua colaboração nas análises de laboratório, e aos companheiros motoristas do CIRA, Manuel, Salvador e Ricardo, indispensáveis elementos nas saídas ao campo.

SUMÁRIO

	Pág.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	4
 1 INTRODUÇÃO	 7
1.1 A SITUAÇÃO AMBIENTAL E OS PESTICIDAS NA NICARÁGUA	8
1.2 A ÁREA DE ESTUDO: A BACIA DO RIO ATOYA.....	15
1.2.1 Localização da área e características gerais	16
1.3 OBJETIVOS	19
1.3.1 Gerais.....	19
1.3.2 Específicos.....	19
1.4 A CROMATOGRAFIA: BASES E PRINCIPIOS.....	20
1.4.1 Componentes do sistema cromatográfico	21
1.4.2 Aplicações da cromatografia	24
 2 OS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS.....	 25
2.1 OS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	26
2.1.1 O grupo dos ciclodienos	27
2.1.1.1 O Toxafeno	29
2.1.2 O grupo do DDT	31
2.1.3 Os isômeros do BHC	32
2.2 OS PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS	33
2.2.1 Os fosfatos	34
2.2.2 Os fosforotionatos	34
2.2.3 Os fosforotiolotionatos	34
2.2.4 Os fosforotiolatos	34
2.2.5 Outros grupos de pesticidas organofosforados	34
2.3 DINÂMICA DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE	37
2.4 TOXICOLOGIA E IMPACTO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS	39
 3 METODOLOGIA DE TRABALHO	 44
3.1 TRABALHO DE CAMPO.....	44
3.2 TRABALHO DE LABORATÓRIO.....	51
3.2.1 Análise de resíduos de pesticidas	52
3.2.1.1 Extração das amostras	55

3.2.1.2	Limpeza das amostras	55
3.2.1.3	Eliminação de enxofre	56
3.2.1.4	Destruição ácida	57
3.2.1.5	Destruição alcalina	57
3.3	DETERMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE PESTICIDAS	61
3.3.1	Organoclorados	62
3.3.2	Toxafeno	62
3.3.3	Organofosforados	66
3.3.4	Cálculo das concentrações dos resíduos de pesticidas	66
3.3.5	Mapas de concentração de resíduos de pesticidas	68
3.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS DA BACIA	68
3.5	GRANULOMETRIA, MATÉRIA ORGÂNICA E PESTICIDAS EM SEDIMENTOS	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	73
4.2	RESÍDUOS DE PESTICIDAS DETECTADOS NAS AMOSTRAGENS	73
4.2.1	Resíduos de pesticidas: 1a. amostragem	73
4.2.2.	Resíduos de pesticidas: 2a. amostragem	74
4.2.3	Distribuição dos resíduos de pesticidas na bacia	79
4.2.4	Granulometria, matéria orgânica e pesticidas em sedimentos	81
4.3	HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO ATOYA	81
4.3.1	Temperatura	82
4.3.2	pH	82
4.3.3	Turbidez	84
4.3.4	Condutividade elétrica	84
4.3.5	Oxigênio dissolvido (OD)	85
4.3.6	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅)	85
4.3.7	Demanda química de oxigênio (DQO)	85
4.3.8	Alcalinidade total	86
4.3.9	Dureza total	86
4.4	PROCESAMENTO DA INFORMAÇÃO	86
5	CONCLUSÕES	89
5.1	RECOMENDAÇÕES	96
5.1.1	Objetivos	99
5.1.2	Metodologia	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	ANEXOS	107

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1	Mapa de localização da Bacia do rio Atoya.....	17
Figura 2	Componentes de um sistema cromatográfico de gás.....	22
Figura 3	Estrutura química básica dos organoclorados	27
Figura 4	Estrutura química do toxafeno.....	30
Figura 5	Estrutura química e classificação dos organofosforados.....	35
Figura 6	Dinâmica dos pesticidas no ambiente	38
Figura 7	Cromatogramas dos padrões de referência e amostra natural	63
Figura 8	Cromatogramas do toxafeno e padrão de referência	65
Figura 9	Parâmetros físico-químicos das águas de rios	83
Figura 10	Resíduos de Toxafeno, DDT, DDD e DDE em águas de rios.....	90
Figura 11	Resíduos de Toxafeno, DDT, DDD e DDE em sedimentos.....	92
Figura 12	Resíduos de Toxafeno, DDT, DDD e DDE em águas e sedimentos	93
Figura 13	Resíduos de Toxafeno, DDT, DDD e DDE em águas e sedimentos	94

TABELAS

Tabela 1	Pesticidas proibidos na Nicarágua	13
Tabela 2	Produtos químicos aplicados na Nicarágua em 1987	13
Tabela 3	Casos de intoxicações agudas por pesticidas na Nicarágua	14
Tabela 4	Produtos químicos aplicados na Bacia do rio Atoya. 1977-78.....	18
Tabela 5	Sistemas cromatográficos	21
Tabela 6	Tipos de pesticidas organo-sintéticos	26

Tabela 7	Características e propriedades físicas dos organoclorados	28
Tabela 8	O DDT e os seus isômeros	31
Tabela 9	Características e propriedades físicas dos organofosforados	36
Tabela 10	Classificação toxicológica dos pesticidas.....	39
Tabela 11	Toxicologia dos organoclorados e organofosforados.....	40
Tabela 12	Solubilidade dos pesticidas ($\mu\text{g/L}$).....	42
Tabela 13	Localização dos pontos e ambiente da amostragem	45
Tabela 14	Coleta de amostras de água e sedimentos	47
Tabela 15	Coleta de amostras de água e sedimentos	49
Tabela 16	Tipos de amostras coletadas	51
Tabela 17	Limites de detecção dos pesticidas analisados	53
Tabela 18	Instrumentos e materiais usados no laboratório.....	54
Tabela 19	Comportamento dos organoclorados ante às destruições aplicadas.....	56
Tabela 20	Limites de detecção do método de organoclorados em águas.....	60
Tabela 21	Limites de detecção do método de organoclorados em sedimentos	60
Tabela 22	Condições gerais das análises cromatográficas.....	62
Tabela 23	Granulometria dos sedimentos	71
Tabela 24	Concentrações de pesticidas vs Granulometria de sedimentos	72
Tabela 25	Conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos.....	72
Tabela 26	Pesticidas organoclorados em água (ng/L) e seus parâmetros	75
Tabela 27	Pesticidas organoclorados em sedimentos (ng/g)	76
Tabela 28	Pesticidas organofosforados em água (ng/L).....	77
Tabela 29	Pesticidas organoclorados em água (ng/L) e seus parâmetros	78

Tabela 30	Toxafeno em águas do rio Atoya (ng/L), e seus parâmetros.....	79
Tabela 31	Percentagens de recuperação em sedimentos	80
Tabela 32	Correlação parâmetros hidroquímicos vs concentração	88
Tabela 33	Parâmetros da qualidade da água para pecuária e avicultura	97
Tabela 34	Parâmetros da qualidade da água para aquacultura	97
Tabela 35	Valores aceptáveis de substâncias tóxicas em corpos de água	98
Tabela 36	Parâmetros de qualidade da água para irrigação	98
Mapa 1	Mapa explicativo dos mapas de distribuição de resíduos	108
Mapa 2	DDD em águas de rios (ng/L)	109
Mapa 3	DDD em água de rios (ng/L)	110
Mapa 4	DDE em água de rios (ng/L)	111
Mapa 5	DDE em água de rios (ng/L)	112
Mapa 6	DDD em sedimentos (ng/g).....	113
Mapa 7	DDD em sedimentos (ng/g).....	114
Mapa 8	DDE em sedimentos (ng/g).....	115
Mapa 9	DDE em sedimentos (ng/g).....	116
Mapa 10	DDT em sedimentos (ng/g).....	117
Mapa 11	DDT em sedimentos (ng/g).....	118
Mapa 12	Toxafeno em água de rios (ng/L).....	119
Mapa 13	Toxafeno em água de rios (ng/L).....	120
Mapa 14	Toxafeno em água de poços (ng/L)	121
Mapa 15	Toxafeno em água de poços (ng/L)	122

Mapa 16	Toxafeno em sedimentos (ng/g)	123
Mapa 17	Toxafeno em sedimentos (ng/g)	124
Mapa 18	Endrim em água de poços (ng/L)	125
Mapa 19	Endrim em água de poços (ng/L)	126
Mapa 20	Endrim em água de rios (ng/L).....	127
Mapa 21	Endrim em água de rios (ng/L).....	128
Mapa 22	Etiom em água de rios (ng/L).....	129
Mapa 23	Etiom em água de rios (ng/L).....	130
Mapa 24	Etil-paratiom em água de rios (ng/L).....	131
Mapa 25	Etil-paratiom em água de rios (ng/L).....	132
Mapa	Localização geográfica dos pontos da amostragem.	

RESUMO

A zona agrícola do noroeste da Nicarágua, Departamentos de León e Chinandega, localizada na região costeira do Oceano Pacífico foi, desde 1950, uma zona produtora de fibra de algodão para exportação e conseqüentemente alvo de constantes aplicações de todo tipo de pesticidas..

A bacia hidrográfica do rio Atoya, na parte ocidental do Departamento de Chinandega, é uma das áreas de maior atividade agrícola dessa zona, em particular pela fertilidade de seus solos vulcânicos e as melhores condições climáticas favoráveis na cultura do algodão. Assim sendo, grandes quantidades dos mais diversos tipos de pesticidas foram aplicadas sem nenhum tipo de controle químico e biológico.

O sistema fluvial da bacia, formado pelo rio Atoya e seus tributários, os rios Sasama e Acome, drena a área de norte ao sul atravessando terrenos de sítios, chácaras e fazendas, carregando resíduos de pesticidas até desembocar no sistema de estuário de Aserradores, Maderas Negras, El Naranjo, Pasocaballos e Doña Paula, caracterizados pela grande diversidade biológica.

Este trabalho teve como objetivo levantar informação geral acerca dos níveis da contaminação em águas e sedimentos e sua distribuição na bacia, decorrentes da aplicação sistemática de pesticidas na atividade agrícola, e estabelecer correlações com algum dos parâmetros físico-químicos das águas dos rios.

Duas campanhas de amostragem foram realizadas em Julho-Agosto e Novembro-Dezembro de 1993, amostrando-se 32 pontos em rios e poços, perfazendo um total de 80 amostras de água e 50 de sedimentos. As amostras foram analisadas para 15 diferentes tipos de pesticidas organoclorados e 17 organofosforados, aplicando a técnica de Cromatografia de Gás e os procedimentos adotados pelo laboratório do Centro de Pesquisas de Recursos Aquáticos (CIRA/UNAN), em Managua. Determinações físico-químicas de águas de rio, foram realizadas na tentativa de caracterizar a contaminação e relacionar concentrações dos resíduos detectados.

Os resíduos de DDD, DDE e toxafeno, são os organoclorados mas frequentemente detectados na água e nos sedimentos. Nas águas, os resíduos de DDD, DDE e toxafeno apresentaram níveis de concentração que variam entre <0,3-46; 0,9-24; e <8,0-1472,8 ng/L, respectivamente. Os outros organoclorados como aldrim, endrim, dieldrim e o lindano foram pouco detectados.

Entre os resíduos de pesticidas organofosforados mais detectados em águas estão, o etiom (<20-74,3 ng/L), o metil-paratiom (<15-241,9 ng/L), e o etil-paratiom com <15-355,2 ng/L.

Os sedimentos dos rios da bacia se caracterizam por uma granulometria areia media a grossa, livre de argilas e teores de matéria orgânica inferiores a 16%, concentram preferentemente resíduos de DDE, DDD e DDT, com teores de 1,3-450,1; 2,4-228,2 e <2,0-95,5 ng/g, respectivamente. O toxafeno foi menos detectado, porém concentrações importantes de 91,0-1020 ng/g foram determinadas. De menor ocorrência são sedimentos de granulometria fina ou argilosos, contudo, contêm as maiores concentrações de DDT e seus metabolitos, o DDD e DDE, e de toxafeno.

No que se refere à hidroquímica das águas dos rios, não há uma variação apreciável entre os resultados das determinações físico-químicas realizadas durante as duas amostragens, com a clara exceção dos parâmetros do pH e da turbidez.

A análise de correlações canônicas entre os parâmetros de condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, demandas bioquímica e química de oxigênio (DBO₅ e DQO), e a alcalinidade e dureza total não são muito claras com as concentrações dos pesticidas determinados com percentagens variáveis e bastante baixos. Melhores resultados foram obtidos quando se correlacionaram concentrações de resíduos de toxafeno com os parâmetros do pH e da turbidez da água sob chuvas pesadas, com percentagens de correlação de 70 a 80% e muito significativas. As condições chuvosas ao momento da amostragem parecem ser determinantes para estes resultados.

A distribuição das concentrações dos pesticidas na bacia nas duas amostragem permite visar dois setores mais contaminados: o curso inferior do rio Atoya, entre a estrada Los Millonarios e o sistema de estuário, e a confluência dos rios Atoya e seus tributários Opico e Cuasompa. O setor menos contaminado se situa ao noroeste da área, nas Colinas Buena Vista.

As águas dos rios apresentam concentrações acima dos níveis permitidos pelas normas de qualidade, mas poderiam ser usadas em pecuária, porém não em avicultura e aquacultura. Seu uso doméstico deverá ser limitado a higiene pessoal e lavagem. Para as águas de poço da área rural, as mesmas observações são válidas, devido ao fato de que alguns poços estão contaminados com endrim e toxafeno. Os poços da rede urbana de abastecimento não apresentaram contaminação, a exceção de um poço particular próximo ao aeroporto agrícola Germán Pomares O. Em qualquer caso, controles rigorosos e apropriados da qualidade da água deverão ser aplicados.

A área estudada, mesmo havendo ultimamente uma redução considerável da produção da fibra do algodão, é uma zona agrícola de maior importância no contexto da economia nacional. A aplicação de pesticidas continua sendo, portanto, uma prática para o controle das pragas dos diversos cultivos. Em termos de conclusão, se propõe um programa de monitoramento ambiental para controlar e melhorar o conhecimento sobre esta problemática, e poder apresentar alternativas práticas.

ABSTRACT

The agricultural zone of northwest of Nicaragua, León and Chinandega departments, located at the coastal region of Pacific Ocean, was since 1950 a cropping area of cotton fiber production for exportation.

The hidrographic basin of Atoya River, western of Chinandega department, is one of areas with great agricultural activities of this zone, with the particularity of vulcanic soils fertility and ideal weather conditions. Therefore, great quantities of the most various kind of pesticides were used during decades without any biologic and chemical control.

The basin fluvial system is formed for the Atoya river and his affluents, Sasama and Acome rivers. The system drain from North to South the soils of farm, carrying toxic disposal till reach the estuarine ecosystem of Aserradores, Naranjo, Maderas Negras, Grande, Paso Caballos and Doña Paula.

This work has as his objective, to obtain enough knowledge about the contamination levels, behavior and distribution on the basin, and its relation with physical-chemical parameters of river water.

Two sampling surveys were made in the periods July-August and November-December of 1993. 32 points were sampled on rivers and water reservoir, collecting a total of 80 water samples and 50 sediment samples.

The samples were prepared and analyzed for 15 different types of organochlorine pesticides and 17 organophosphorus ;the sediment samples were analyzed for organochlorines.

The gas-cromatographic technic, and the adopted procedures of the Aquatic Resources Investigation Center (CIRA/UNAN), laboratory at Managua, were used.

DDD, DDE and toxaphene are the organochlorines residues most frequently detected on water and sediment samples. In water, this toxics presented concentrations levels that varies from <0.3-46 and 8.0-1473 ng/L(ppt), respectively. Others organochlo-

rines, aldrin, endrin, dieldrin and lindane were lower detected. Between the organophosphorus, ethion with <20-74.3 ng/L; methyl-parathion and ethyl-parathion, with <15-242 and <15-355 ng/L were the most frequently detected.

Basin river sediments are characterized by a medium and coarse sand granulometry, free of clays and organic material contents lower than 16%. With lower presentations the clayey sediments, at all, contains higher concentrations of organochlorines residues.

Physic-chemical determinations on 13 river water samples were made for characterize the contamination, and search relations with the pesticides residuals concentration founded.

There is not a substantial variation variations of behavior between the both sampling, with the exemption of pH and the turbidity parameters.

The data analysis showed that electrical conductivity, oxygen dissolved, oxygen biochemical and chemical demand (BOD₅ and COD), alkalinity and total hardness and the pesticides concentrations.

Good correlations and very significatives (70-80%) were determinated between toxaphene concentration and the pH, turbidity and electrical conductivity in heavy rainy conditions.

The trend of distribution of the pesticides residues on the basin permits to see two most contaminations sectors; lower course of a Atoya river, between **Los Millonarios** road and the estuarine ecosystem, and his junction with Opico and Cuasompa affluents. The minor contaminated sector is situated northwest of the area, at Buena Vista foothill.

The river waters can be used for poultry and irrigation, but should not be used on aviculture, and their domestic use must be limited to personal hygienic and laundry. The same directions are valid for some water reservories on the country area, because showed contamination with toxaphene and endrin; on the urban water reservories system there was not contamination detected; with an exemption the Santa Ana Colonia reservories, near 500

meters of Germán Pomares O. airport. In any case, more sampling and analysis an adequated control must be aplicated.

The studied area, in spite of the latest reduction cotton production, continues as an important agricultural zone in the national economy context, therefore the use and application of pesticides for control pest, will continue. As an conclusion, an environmental monitoring program as a practical to keep an develop the present knowledge, environmental education about the use and application of pesticides, biological and chemical control and another agricultural practice are suggested.

1 INTRODUÇÃO

Desde os tempos do período colonial, no século XVI, e depois como república, a agricultura na Nicarágua esteve dirigida à agroexportação. No início do século XIX as primeiras monoculturas introduzidas foram o café e a banana, seguidas pelo algodão, na década de 1950, e posteriormente a cana-de-açúcar e o tabaco. O progresso dessas monoculturas foi alcançado com o decaimento total da produção de grãos básicos (ROSER, 1989).

Neste contexto, a região do Pacífico da Nicarágua, em razão das suas características geográficas e estrutura econômica, desenvolveu o maior potencial agrícola do país. Com 19% da superfície total do país e os 50% das terras mais fecundas, a região concentra a atividade econômica nacional. Possui, aliás, a maior rede de comunicação e as cidades e portos marítimos mais importantes, atingindo os 62,4% da população nacional, uns 2.500.000 habitantes. (MED, 1992).

O algodão (Gossypium hirsutum), é uma planta anual de 1 a 2m de altura e que produz fibra e óleo de suas sementes. A sua distribuição geográfica situa-se entre os 40 - 41 Latitude Norte e 30 - 35 Latitude Sul. Na América Latina cultiva-se o algodão, entre os 37 Latitude Norte e 32 Latitude Sul. As melhores condições climáticas, e que permitem alcançar os maiores rendimentos na produção da fibra, são as zonas quentes tropicais (ROJAS, 1987).

A área total ocupada pela cultura de algodão na zona dos departamentos de León e Chinandega chegam aos 318.000 hectares e, durante as décadas de 1960 e 1970 a produção do algodão atingiu seu maior apogeu. Assim, no ciclo agrícola de 1977-78 semeou-se 218.000 hectares logrando-se uma produção de 60% do total das exportações do país (GONZÁLEZ, 1994).

Nos últimos 6 anos a atividade agrícola do algodão tem atingido seu mais baixo nível com um pouco mais de 1.200 hectares plantadas. Portanto, o decaimento e

decadência das atividades próprias e derivadas da agricultura, afetou empresas agropecuárias, de fumigação, produtoras de óleo de algodão e postos de combustíveis; com a população obrigada a conviver com uma taxa de desemprego que chega atualmente a 70%.

As dificuldades surgiram após 1990 quando as áreas de cultura foram drasticamente reduzidas devido aos altos custos de produção, baixa rentabilidade e políticas agrícolas não-coerente (APPEL et al. 1991).

O presente trabalho aborda a problemática da contaminação da Bacia do rio Atoya devida a pesticidas aplicados por décadas na cultura do algodão. A pesquisa apoia-se na análise de resíduos de pesticidas na água e sedimento usando a técnica de cromatografia de gás. Faz parte de um projeto mais abrangente da problemática ambiental dos pesticidas na área, planejado e executado pelo Centro de Pesquisa em Recursos Aquáticos (CIRA), da Universidade Nacional Autônoma da Nicarágua (UNAN), em Managua com o apoio da Agência Danesa de Cooperação para o Desenvolvimento (DANIDA). Este estudo teve o apoio logístico do CIRA e investimentos do Governo da Austria através do instituto de cooperação IIZ.

1.1 A SITUAÇÃO AMBIENTAL E OS PESTICIDAS NA NICARÁGUA

Para garantir a plantação de algodão na zona noroeste do país, um producto de exportação muito importante, extensas áreas da floresta e das terras cultiváveis da Nicarágua foram usadas no cultivo. Além do desflorestamento foram aplicados quantidades enormes de pesticidas sem as mínimas precauções ambientais.

Os problemas ecológicos derivados da prática agrícola são muitos e diversos, como a extinção da fauna e a flora, a erosão do solo, a contaminação e diminuição das fontes de água superficiais e subterrâneas e a criação de núcleos populacionais sem condições apropriadas de vida. Para 1979, a fronteira agrícola já tinha atingido a região atlântica, no leste do país (IRENA, 1985). A taxa de desflorestamento atual é de 150.000 hectares por

ano, e não menos de 35 rios estão contaminados com algum tipo de pesticidas e rejeitos de mineração (GONZÁLEZ, 1994).

Além dos pesticidas organoclorados e organofosforados usados, outros tipos de pesticidas são aplicados também nas monoculturas de banana, cana-de-açúcar e café; a técnica de aplicação aérea é a mais empregada. Por outro lado, a infra-estrutura operativa inadequada dos aeroportos os fazem fontes pontuais importantes de contaminação, quando as águas residuais e pluviais escoam diretamente para os sistemas fluviais e destes, aos corpos maiores de água.

Outros impactos menores, porém não de menor risco, relacionam-se com a exposição indireta da população a tóxicos empregados em programas de saúde pública e pelo uso doméstico que a própria pessoa faz do producto (APPEL et al. 1991).

Apesar da existência de uma regular quantidade de trabalhos que abordam o assunto do uso e efeitos dos pesticidas, como os citados ao longo deste trabalho, o comportamento dos compostos tóxicos na natureza ainda é pouco conhecido.

Uma das principais preocupações tem sido conhecer o grau de contaminação do leite materno e leite de gado por resíduos de pesticidas na área de León. Assim, diferentes pesquisas visando estes objetivos foram realizados na área da cidade de León por estudantes de Biologia da Universidade Nacional Autônoma de Nicarágua (UNAN); (GAMBOA, 1976) determinou lindano, DDT e seus metabolitos. O lindano foi quantificado em tres amostras (0,023 a 2,691ppm), por enquanto o DDT total em todas as amostras (0,591 a 20,465 ppm); DELGADO, (1978), também determinou resíduos de organoclorados em leite materna da cidade de León.

Os ecossistemas aquáticos lagunares e lacustres da região do pacífico localizados na zona dos lagos nicaraguenses também foram estudados. O Lago de Managua por exemplo, pelo fato de ser usado por décadas como receptor de despejos domésticos e do grande número e diverso tipo de industrias nas suas margens, a localização de uma

fábrica de toxafeno nas suas margens e o possível impacto das áreas agrícolas vizinhas o fazem objeto de constantes pesquisas e monitoramentos ambientais.

Reimold e Durant em 1974, analisaram a flora e fauna próxima à fábrica, encontrando valores de toxafeno $>200 \mu\text{g/g}$ em peixes. Outras análises em peixes da espécie guapote, ou Cichlasoma managüense, detectaram concentrações de $13 \mu\text{g/g}$ na vizinhanza da fábrica (IRENA, 1985).

Em León e Chinandega, CORRALES, (1980), encontrou evidentes relações entre o número de aplicações de pesticidas e número de pessoas intoxicadas; McCONELL, (1988), reportou um notável incremento na epidemiologia das intoxicações, durante o cultivo do milho e do algodão, nos meses de Julho a Agosto e de Novembro a Dezembro, respectivamente. O autor, considera que a causa, foi o uso do Furadan, um herbicida organofosforado, altamente tóxico e proibido em outros países.

CALERO et al. (1993), determinaram em quatro pontos do Lago de Managua, resíduos de toxafeno e DDT em sedimentos e peixes. Nos sedimentos, o toxafeno encontrava-se na faixa de $63\text{--}187 \text{ ng/g}$ por peso seco.

Outras análises realizadas também pelo CIRA, no início desse ano, detectaram $359 \mu\text{g/g}$ no canal de descarga da fábrica de toxafeno já mencionada; os resíduos de DDT total atingiram teores de $102,3 \text{ ng/g}$, fato explicável pela explosão ocorrida em 1982, nos estoques do produto. Duas variedades de peixes foram amostrados na Bahia de Miraflores: o guapote, (Cichlasoma managüense), um peixe de hábitos carnívoros, e a Tilapia, (S. mossambicus), de hábito omnívoro. Na Tilapia se encontraram concentrações de 303 ng/g de toxafeno, 4-5 vezes maiores do que no caso do guapote, com 40 ng/g . Essa diferença se explica pelo comportamento alimentar e migratório dos peixes. Os níveis de concentração do DDT total em peixes, foram relativamente baixos, com um máximo de 30 ng/g .

RUGAMA et al. (1993), fizeram análises de resíduos de organoclorados em leite materno na área de León e acharam que o DDE e o isômero do ciclohexano, o β -BHC, estavam presentes em 95 e 100% dos casos. Resíduos de dieldrin, lindano, heptaclor e heptaclor epóxido também foram detectados.

A Agência Alemã de Cooperação Técnica (GTZ, 1993), determinou resíduos de toxafeno em solos agrícolas das fazendas de Roma e Ceilán, no departamento de Chinandega. As amostras colectadas a profundidades de 10, 20 e 30 cm mostraram concentrações médias de 20 a 56 mg/kg nos primeiros 10 cm do solo. Estes e outros resultados refletem fartamente a problemática dos pesticidas, seus perigos e riscos à exposição directa ou indirecta da população á estes tipos de compostos.

Ánte esta situação, um Plano de Ação Ambiental para Nicarágua, esta sendo desenvolvido no decorrer do ano 1994, conjuntamente pelo MED, IRENA, e outros organismos estrangeiros. O plano enfoca dois aspectos fundamentais: a problemática derivada directamente dos pesticidas, como sua economia e uso na agricultura, manipulação e controle, problemas ecológicos, impacto na saúde das pessoas e animais e a situação jurídica e institucional. O segundo aspecto enfoca uma política de alternativas ao uso de pesticidas e de outros cultivos; legislação e reglamentação, fornecimento das instituições estatais e melhoras nos serviços de assistência social.

No concernente às leis ambientais, éstas são ultrapassadas e pouco ou nada funcionais, porque não há lei básica que lhes dei a necessária solidez e firmeza. No decorrer deste ano, um projeto de Lei Ambiental foi apresentado à Assembléia Nacional pelo Movimento Ambientalista Nicaraguense (MAN). O projeto está sendo discutido atualmente.

Na Nicarágua, a responsabilidade de regular a importação, distribuição e uso dos pesticidas corresponde ao Ministério de Agricultura e Pecuária (MAG). Isto é realizado a

través de uma lei que data de 1960, e posteriormente reformada em 1967 por decreto do executivo.

Um Decreto-Lei o 34-93, emitido o 25 de Junho do 93, obriga aos interessados, a registrar os pesticidas nacionais ou importados, entre o 1º de Junho e o 31 de Outubro de cada ano. O pesticida é sometido a testes depois do pagamento de uma taxa de US\$350.00, e a apresentação de documentação legal referente as qualidades do tóxico, e publicado para conhecimento do público no journal oficial **La Gaceta**. Uma vez aceito, um certificado válido por 5 anos e renovável cada ano, é emitido (APPEL & BECK, 1990)

O volume de importação tem sido enorme: em 1973 foram 1.101.000 toneladas métricas e 528.974 litros de pesticidas; no decênio 1980-90 foram 90.283 toneladas métricas, o equivalente de 142 kg/ha ou seja 26.7 kg por habitante. Entre 1987 e 1989 aproximadamente 6.881 toneladas métricas de pesticidas foram registrados e vendidos na Nicarágua, com um valor de US\$ 61 milhões. Para 1990, o volume de importação mostrava que os pesticidas organofosforados (61%) e piretroides (16.4%), foram os mais usados. Em 1991, 150 destes tóxicos foram aplicados na agricultura nacional. A importação diminuiu bastante nos ultimos tres anos, mas não o uso devido às condições de crédito e de ajuda internacional nos anos 80 e às grandes quantidades em estoque (APPEL et al. 1991).

Na Nicarágua, além das casas formuladoras que produzem e comercializam as formulas específicos de tóxicos, existia até pouco uma fábrica de toxafeno que fornecia seu produto para toda área centroamericana: a Hércules de Centroamérica S.A. (HERCASA), e que o produzia desde 1974. A fábrica, localizada na beira sul do Lago de Managua, iniciou sua produção com 9.500 toneladas métricas. Em 1976, foram 5.700; em 1985, 2.140 e em 1989, seu nível mais baixo, foram 300 toneladas métricas de toxafeno produzido. Atualmente, a fábrica encerrou suas atividades, mais uma grande quantidade ainda existe em estoque (APPEL et al. 1991).

Muitos pesticidas já foram proibidos na Nicarágua, devido a sua elevada perigosidade e efeitos carcinogênicos, tais como os assinalados na Tabela 1. Apesar disso o toxafeno ainda continua sendo usado na cultura do algodão, especialmente como aditivo aos outros pesticidas. sendo usado na cultura do algodão, especialmente como aditivo aos outros pesticidas.

TABELA 1 PESTICIDAS PROIBIDOS NA NICARÁGUA.
Fonte: Ministério de Agricultura e Pecuária.

1977	Aldrim, Lindano e HCBs
1978	Lepthophos
1980	DDT e DBCP
1981	Dieldrin
1983	2,4,5-T e Dibromuro de Metileno
1984	Etil-Paratiom

HCBs: Hexaclorobencenos.

DBCP: 1,2 Dibromuro-3-chloropropane (Nemagom)

Outros produtos químicos foram e estão sendo aplicados como misturas de pesticidas na agricultura na Nicarágua (Tabela 2).

TABELA 2. PRODUCTOS QUÍMICOS APLICADOS NA NICARÁGUA EM 1987.
Fonte: APPEL & BECK, 1990

Nome comercial	Tipos	de	Formulações	
Azocrim	600-SC			
Belmark	30%-CE			
Curacrom	500-CE			
Cymbush	25-CE			
Cytrolane				
Cypermato	300-CE	440-CE	880-CE	
Dominex	150 -CE	7 UBV		
Etil-Metil	4-2-CE			
Filitox	600-CE			
Gramoxone	200			
Halmark	7.5%			
Lorasban	4-E			
Malatiom	57% CE			
Metil-Malatiom	300-5-CE			
Metil-Paration	48%-CE	500-CE	600-CE	800-CE
Ricord	20%-CE			
Tambo	880-CE			
Toxafeno*	4-3 UBV	6		
Toxafeno-Metil	4-2 UBV	5-2.5 UBV	6-3 UBV	
Toxafeno-Malation	5-2.5 UBV	6-3 ULV		
Toxafeno-Etil-Metil	3-2-2 BV	4-2-2 BV	4.5-3-1 BV	5-1.5-1.5 BV

BV: baixo volume

UBV: ultrabaixo volume do produto

CURACRON 600-CE: 600 g/l do produto em concentrados emulsionáveis

SC: Soluções concentradas

E: Emulsões

São as chamadas formulações, que consistem na diluição da substância ativa em um material inerte, facilitando sua manipulação e aplicação mecânica, ou seja, uma distribuição uniforme do tóxico sobre as áreas afetadas pela praga. As formulações preferidas são os concentrados emulsionáveis (CE), se o tóxico é sólido; as denominadas de baixo volume (BL) e ultrabaixo volume (ULB), quando o pesticida é facilmente hidrolizável (EDITORA SÃO PAULO, 1987).

O Ministério da Saúde da Nicarágua (MINSA), exige o registro de todos os casos de intoxicação derivados do uso manuseio e aplicação por pesticidas. Os dados recolhidos indicam que a maioria dos casos, as intoxicações são causadas pelo uso de pesticidas do tipo organofosforados e carbamatos. Por outro lado, se ha podido determinar que o uso do herbicida Paraquat aplicado no controle de plantas herbáceas indesejáveis, é altamente responsável da maioria dos casos de intoxicação. As ocorrências de mortes em decorrência das intoxicações, estão geralmente relacionadas á atividades laborais onde pesticidas ou herbicidas são de uso comum (Tabela 3).

TABELA 3 CASOS DE INTOXICAÇÕES AGUDAS POR PESTICIDAS NA NICARÁGUA.
Fonte: APPEL et al. (1991)

REGIÃO	ANO	INTOXICAÇÕES	MORTES
Norte	1987	135	--
Noroeste	1987	1233	17
	1988	1143	28
Managua	1987	700	--
Central	1987	577	32
Sul este	1988	497	
	1989	327	--

O MINSA determinou também resíduos de pesticidas organofosforados em trabalhadores e população; assim, 2.9% das crianças que moravam na vizinhança dos aeroportos agrícolas, mostraram estar afetadas; por enquanto, as que moravam ao outro

lado da pista de pouso, o 10.5%, e as crianças diretamente expostas ao tóxicos, atingiram percentagens de 35%, respectivamente.

A alta incidência de leucemia em crianças da zona de Chinandega já foi relacionada a presença dos pesticidas no ambiente (APPEL et al. 1991); a ocorrência de mortes e infertilidade em trabalhadores das plantações de banana pelo uso do fumigante DBCP, ou Nemagom ou Furazone, foram registrados na área do município de El Viejo (BODÁN, 1994).

O Nemagom é considerado carcinógeno pela Agência de Protecção ao Ambiente (EPA). É um líquido marrom levemente solúvel na água que se aplica como fumigante do solo e nematocida em plantações de banana (WINDHOLZ, 1983). A resposta dos diferentes organismos de governo e das instituições estatais ante estes problemas tem sido tímida em geral atendida individualmente se restringindo ao controle, registro uso dos pesticidas e ocorrência de intoxicações, com tudo algumas políticas de prevenção estão sendo tomadas.

1.2 A ÁREA DE ESTUDO: A BACIA DO RIO ATOYA

A planície León-Chinandega ou Nagrandana, uma das sete (7), unidades fisiográficas que conformam a região costeira do Pacífico. A planície estende-se ao longo do litoral, entre a cadeia vulcânica quaternária dos Maribios e o Oceano Pacífico (KUANG, 1972).

Trata-se de uma área de relevo plano com alturas de 200m snm, drenagem dendrítico a rectangular com rios de 35 km de comprimento, baixa densidade e vazão, e em processo de assoreamento devido ao desmatamento e à redução do volume da água. Estes rios são alimentados durante as precipitações, praticamente desaparecem durante o período seco, principalmente nas suas nascentes.

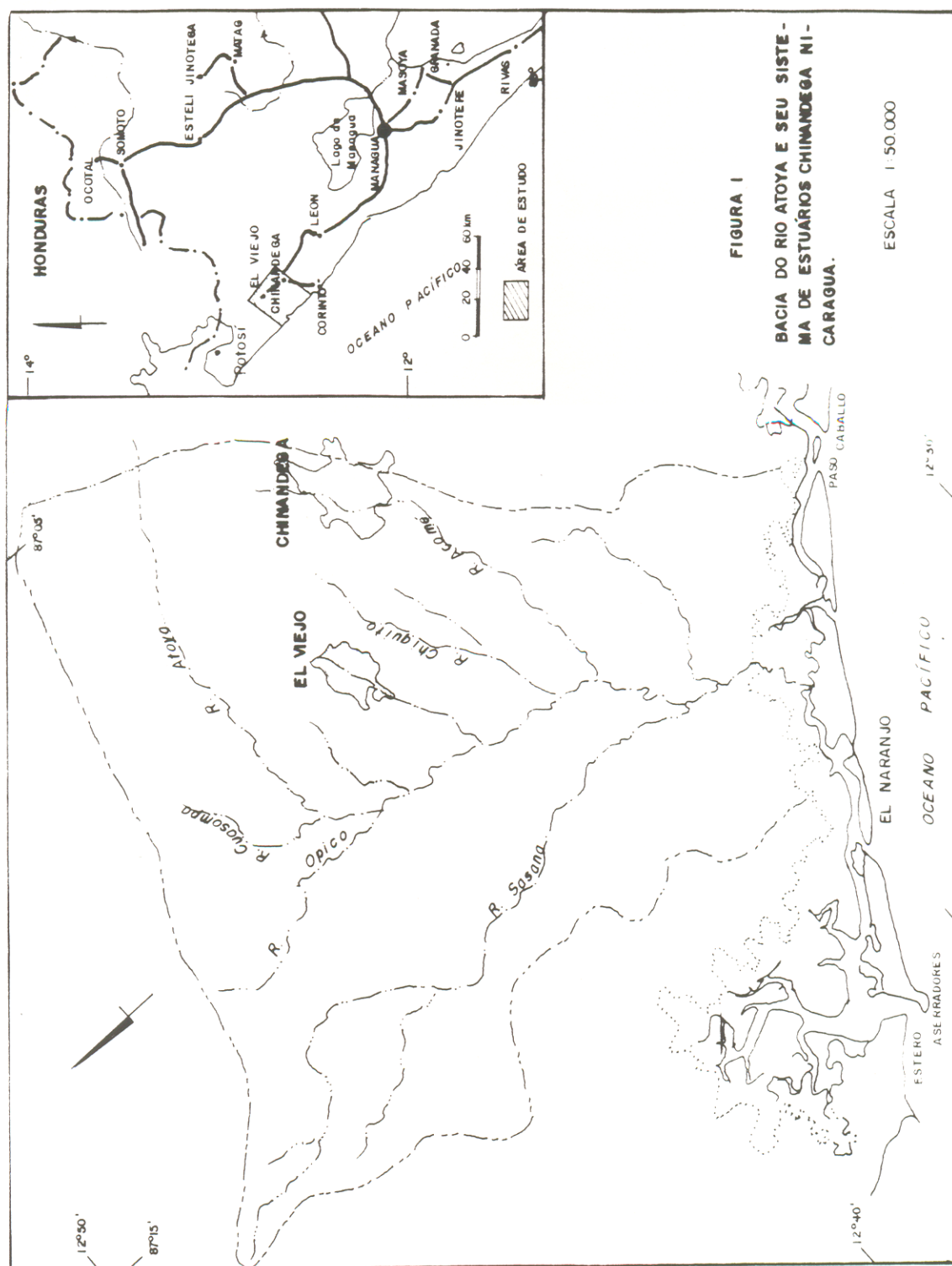
1.2.1 Localização da área e características gerais

A área de pesquisa é localizada no noroeste do departamento de Chinandega e trata-se de uma bacia hidrográfica relativamente pequena, porém bem definida e de forma trapezoidal com 340 Km² de superfície e delimitada em base a sua drenagem. O sistema fluvial Atoya-Sasama drena os solos agrícolas da área de Norte ao Sul. A foz do rio Atoya ao sistema de estuário, no limite de maré alta se caracteriza por apresentar um extremado processo de assoreamento, onde a ação das marés prevalece. A bacia estudada está limitada ao norte pelas elevações da cordilheira vulcânica, levemente superiores aos 500 m, uma série de lomas e cerros denominados Colina Buena Vista; ao sul, pelo ecossistema de estuário da costa do Pacífico (Mapa, anexos).

Este complexo ecossistema é formado por numerosos e sinuosos canais chamados popularmente de "esteros" e denominados com os nomes de Aserradores, Naranjo, Maderas Negras, Paso Caballos e Doña Paula. Praias baixas de areia grossa e escura de origem vulcânica pelo lado oceânico e ilhas de lama alongadas ao litoral com vegetação de manguezais das espécies Rizophora mangle, Cenocarphus sp, Lagunaria racemosa, e Avicennia nitida a separam diretamente da ação do oceano. (KUANG, 1972) (Figura 1).

O clima é Tropical de Sabana, com temperaturas de 35 a 40 C e precipitações de 1240 mm, com o período chuvoso distribuído de Maio a Outubro (FENZL, 1988). A distribuição espacial das precipitações, de acordo a estatísticas de 1960 a 1983, indicam que estas diminuem ao nordeste e ao sul, com um máximo de 2000 mm nas zonas altas do departamento de Chinandega. Nos primeiros dois meses do período de chuvas, de Maio e Junho, as precipitações podem atingir entre 300 e 800 mm de água (ROJAS, 1987).

A litologia da bacia consiste principalmente de depósitos aluvionais e coluvionais quaternários recentes, como seixos, areia, argila e solos residuais e depósitos mais antigos



como lavas e piroclastos pleistocênicos; aglomerados, basalto e andesito pliocênico; dacitos, ignimbritos dacíticos, andesitos e aglomerados miocênicos (KUANG, 1972).

Os solos são porosos e permeáveis, ricos em minerais e com altos teores de matéria orgânica, da ordem dos **inceptisois**, derivados de cinzas, pumitas e outros materiais piroclásticos (MAG, 1987); a bacia do rio Atoya é parte do aquífero mais importante do país; as águas são carbonatadas, com cálcio e magnésio e variações de cloro e sódio (FENZL, 1988).

Os principais centros populacionais localizados na área da pesquisa são Chinandega, a capital do departamento de Chinandega, com 100.000 habitantes; El Viejo com 65.000 habitantes e povoados de 500 á 1500 pessoas, que somam aproximadamente 200.000 no total. Outras vilas próximas, mas fora da área, são Corinto (23.000), El Realejo (6.700) e Tonalá (3.500) (MED, 1992).

As atividades agrícolas e industriais mais importantes, são o cultivo e a produção de açúcar e banana. Na atualidade a atividade agrícola na zona ocupa extensas áreas dos solos em culturas de cana-de-açúcar e banana. Outras culturas menores desenvolvidas nos últimos 6 anos são o amendoim e o milho. No caso do algodão, apenas 850 hectares foram plantadas na parte sul da bacia, nos setores das fazendas Toro Blanco e Ceilán (EAISA, informação verbal). A variedade de misturas de produtos químicos aplicados nas plantações de algodão na bacia se apresentam na Tabela 4.

TABELA 4. PRODUTOS QUÍMICOS APLICADOS NA BACIA DO RIO ATOYA. 1977-78
Fonte: MAG (1987).

Los Millonarios	El Viejo	El Realejo
Tamaron+MP 48%	Tamaron 600+M	Toxafeno-DDT-Thionex
Metil+LannateMetil+Lannate	Tamaron 600+MP48%	-----
Nuvacron+MP 48%	Ambush+Metil	Orthene+Etil+Metil
Belmark+MP 48%	Belmark+MP 48	Monitor+Etil+Metil
Tamaron+Folidol	Enfrin+Phosvel	Dipterex+Metil
-----	Cytrolan+Metil	4-2-1+Metil
-----	4-2-1+Lannate	Pounce+Metil
DDT-MP+Tamaron+Folidol	-----	Cytrolan+Metil
Tamaron 600+MP 48%	-----	-----

Na área há muitas pistas de fumigação, porém o principal aeroporto é o Germán Pomares O., em Chinandega ativo desde 1950. Construído fora do perímetro urbano da cidade, hoje absorvido pelo crescimento da cidade, constitui devido a sua infra-estrutura operativa, um polo importante de poluição.

A ocorrência de casos de intoxicação de trabalhadores, estudantes e habitantes dos rededores do aeroporto, e a detecção em 1983 e 1987 de resíduos de toxafeno, DDT, lindano, fentiom, metil-paratiom e diazinom, em solos e águas de poços, acima dos níveis permitidos pelas normas da qualidade das águas, plantea a necessidade de sua transferência à áreas mais distantes (APPEL et al. 1991).

A área possui boa infra-estrutura vial de caminhos de terra funcionais durante todo o ano e trilhas menores. A estrada asfaltada (NIC-12) estabelece excelente comunicação com Managua, a capital do país a 130 km ao sudeste, e pela Estrada Panamericana (NIC-24) com às outras cidades do litoral pacífico.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivos gerais

*Levantar informação geral e preliminar na área, relativa ao grau e distribuição da contaminação por resíduos de pesticidas organoclorados e organofosforados usados na cultura do algodão na bacia do rio Atoya, Chinandega, decorrentes de cuatro décadas de agricultura intensiva.

1.3.2 Objetivos específicos

*Determinar a ocorrência e níveis de concentração de resíduos de 15 pesticidas organoclorados e 17 organofosforados em água de rios e poços e sedimentos de rio, em especial resíduos de pesticidas organoclorados.

*Determinar as variações dos níveis de concentração dos resíduos, visando as variações sazonais, parâmetros físico-químicos das águas dos rios e características físicas do ambiente de amostragem.

*Estabelecer as relações existentes entre a concentração dos resíduos com as propriedades hidroquímicas das águas dos rios da bacia.

*Identificar os setores mais e menos poluídos pelas substâncias orgânicas e estabelecer ponto de controle da contaminação através de um programa de amostragem sistemático durante um ano.

*Emitir, de acordo com os resultados obtidos, observações sobre a qualidade da água e seu uso mais adequado na área da bacia.

1.4 A CROMATOGRAFIA: BASES E PRINCÍPIOS

Para separar substâncias com características físico-químicas praticamente idênticas, a técnica cromatográfica é a mais adequada. A técnica teve a sua origem das experiências do botânico M. Tswett que separou pigmentos vegetais ao fazer passar o extracto líquido em uma coluna de material adsorvente. Para produzir o movimento de separação, é necessária uma força; na cromatografia, essa força é o fluxo de um líquido ou gás. Daí a cromatografia líquida (CL) e a cromatografia gasosa (CG).

A cromatografia funciona em um sistema de duas fases. A primeira, a estacionária, que exerce uma força de sorção, mais ou menos selectiva sobre os compostos, e que age contra a força conductora da fase móvel. Este efeito retarda a migração individual dos compostos, que durante o processo cromatográfico, sofrem repetidamente adsorção e desorção. Este mecanismo é a base da separação cromatográfica (HEFTMANN, 1983). A fase estacionária é constituída por uma coluna sólida (carvão, alumina, sílicagel, peneiras moleculares), ou líquida (água), retida dentro de um suporte sólido. A outra fase, é a fase móvel ou gasosa, e não-misturável com a fase estacionária. A Tabela 5 mostra alguns dos sistemas cromatográficos conhecidos.

TABELA 5 SISTEMAS CROMATOGRÁFICOS
Fonte: Fundação Universidade de Londrina, Paraná.

Cromatografia em papel (Participação)

Fase estacionária: Água

Fase móvel: Líquido ou mistura de líquidos

Suporte: Celulose

Cromatografia em camada delgada (Adsorção)

Fase Estacionária: sólida

Fase móvel: sólida

Suporte: Placa de vidro ou folha de alumínio

Cromatografia Gasosa

Cromatógrafo de Gás

Fase estacionária: Líquido

Fase móvel: He, N₂, H₂

Suporte: Sílica ou outros

Cromatografia de Troca Iônica

Fase estacionária: Resinas ou compostos com grupos de -NH₃⁺,
-COO⁻, -SO₃ colocados em colunas de vidro

Fase móvel: Soluções iônicas

Segundo a OEA (1981), a cromatografia apresenta muitas vantagens devido a que é possível manter um fluxo constante do gas carregador ao longo da coluna, assim como controlar a temperatura, a abertura de injeção, o detetor e a coluna. Isto evita a variação do tempo de retenção (Rt). A coluna também, pode ser facilmente revisada e consertada.

1.4.1 Componentes de um sistema cromatográfico

O maior progresso no desenvolvimento de detectores e do equipamento auxiliar dos sistemas cromatográficos foi alcançado durante a década dos anos 60, com a automatização dos cromatógrafos e a introdução dos integradores eletrônicos. Os componentes básicos de um sistema cromatográfico se mostram na Figura 2.

Gás transportador: Sua função é transportar a amostra da coluna até o detector, sem causar sua degradação e deterioro da coluna e do detector. Sua seleção é importante e o grau de pureza, deve chegar aos 99.9%. A umidade pode degradar a amostra e afetar a vida útil do detector e a coluna.

Os gases mais frequentemente usados são N₂, CO₂, ar, H₂, e o He, porém seu emprego depende do tipo de detector instalado. O fluxo e a pressão do gas devem ser regulados e controlados durante o processo..

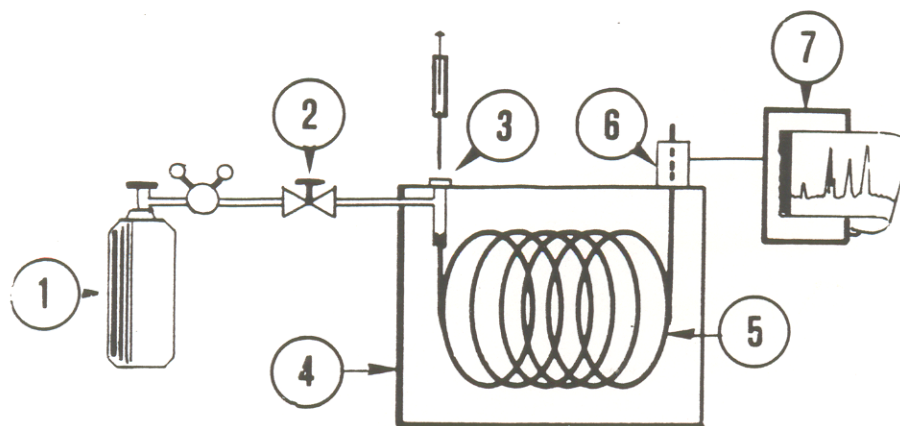


Figura 2. Componentes básico de um cromatógrafo

Fonte: SCHILL & FREEMANN (1985)

1. Fornecedor do gas transportador
2. Controle do fluxo do gas
3. Entrada da amostra
4. Regulador da temperatura da coluna
5. Coluna cromatográfica
6. Detector
7. Registrador (cromatograma)

Sistema de entrada da amostra: As amostras são injetadas por uma microseringa e vaporizadas garantindo a reproducibilidade do tempo de retenção e a resolução. A vaporização requer calor fornecido pelo gás ou pelo material do injetor. Os amostradores automáticos múltiplos aumentam a frequência das análises e a precisão de medida manual.

Sistema de entrada na coluna capilar: O mais usado, é o modo "splitless", para amostras diluídas no solvente. A amostra é vaporizada e levada à coluna. A programação da temperatura é muito importante pela reconcentração da amostra na coluna.

Temperatura da coluna: Para garantir uma análise correta a temperatura deve ser constante e uniforme deve ser mantida ao longo da coluna, onde ocorre a eluição dos resíduos. Além da análise à temperatura constante, esta se pode realizar a temperaturas programadas, onde aumenta com o tempo de modo lineal. A temperatura programada é essencial na análise de misturas de compostos que tem um amplo intervalo de ebulição. Os picos obtidos apresentam boa resolução e definição em relação à linha base (CRAMERS & McNAIR, 1983)

Detectores: Os detectores geram um sinal elétrico proporcional à quantidade de amostra que atinge a coluna. Se classificam em dependentes da concentração e dependentes da massa. Os detectores de condutividade térmica (DCT) e de captura de elétrons (DCE) pertencem ao primeiro grupo. Suas características principais são:

Sensibilidade: A quantidade de sinais geradas para uma amostra de concentração determinada.

Ruído: É a resposta imediata e aleatoria e depende das propriedades elétricas, da sensibilidade, da temperatura e do fluxo

Resposta universal: É a resposta gerada para todos os componentes da amostra. Só o DCT possui esta característica

Resposta selectiva: O detector responde a um determinado tipo de compostos. O detector de chama fotométrica (FPD), responde a compostos com átomos de P e S.

Intervalo lineal: Este aspecto refere-se a região sobre a qual o detector é directamente proporcional à concentração da amostra ou bem à taxa de fluxo da massa (CRAMERS & McNAIR, 1983).

O gás com os resíduos passa até o detector, onde é capturado, produzindo uma corrente estática que é amplificada e representada como um pico positivo no cromatograma. Os detectores mais usados são, o Detector de Captura de Elétrons (ECD), o Detector Fotométrico de Chama (FPD) e de Condutividade Termal. Estes aparelhos são afetados pelo tipo e fluxo do gás, tipo e volume da amostra injetada, a temperatura e o tipo de controle de temperatura e também durante a integração do sinal elétrico a leitura digital.

O equipamento determina resíduos á níveis de traças (pg, ng), sendo ótimo na análise de resíduos de organoclorados, porém de baixo rendimento em organofosforados, que precisam de detectores FPD e de Chama de Ionização Alcalina (AFID), mais adequados para determinar compostos com fósforo e enxofre (CHAU et al. 1986).

1.4.2 Aplicações da cromatografia

A cromatografia teve um crescimento rápido nos últimos 30 anos. Um resumo das aplicações cromatográficas são tomadas de McNAIR & BORELLI (1969).

Poluição aérea: Se aplica na detecção de aerossóis orgânicos e hidrocarbonetos.

Medicina clínica: Metodologia usada para análise de aminoácidos e carboidratos, CO_2 e O_2 no sangue e vitaminas.

Abrasivos: A técnica aplica-se na análise de polímeros, gomas e resinas sintéticas

Contaminação de alimentos: Análise de resíduos em hortaliças, sucos, vinho, café e queijo.

Petróleo: Usado nos processos de separação de gases de hidrocarbonetos ligeiros, gorduras e óleo cru.

Farmácia e drogas: Empregada no controle de qualidade e monitoramento de metabólitos em fluxos biológicos

2. OS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOFORADOS

PASCHOAL (1979) define os termos pesticidas e praguicidas como **produtos que matam pragas ou pestes**. Outros autores preferem usar os termos biocida, inseticida, agroquímico e defensivo agrícola. O mesmo autor, sugere o uso do termo **agrotóxico**, a qual considera mais abrangente para incluir todos os produtos químicos aplicados no combate contra as pragas e doenças. Se empregará neste trabalho o termo **pesticida** por considerar-o de uso mas comum e frequente.

Pela sua parte a **Ontario Pesticides Act Regulation** apud CHAU & LEE (1982) define aos pesticidas como "qualquer composto ou substância, que controla direta ou indiretamente, prevee, destrói, diminui, atrai ou rejeita qualquer tipo de praga que modifica o desenvolvimento e as formas de toda planta viva que não é praga". Por outro lado, o termo praga define a "animais capazes de reduzir a produção, estragar os alimentos durante sua colheita, transporte, processamento, armazenagem ou uso, assim como a transmissão de doenças ao homem e animais". O mesmo autor agrega que o aparecimento das pragas na natureza pode-se explicar por fatores como o desenvolvimento da agro-indústria, a introdução de novas espécies em novos terrenos, e a condições climáticas que criaram meios favoráveis para a proliferação das novas espécies.

O uso dos pesticidas é muito antigo. Antes de 1939, estes tipos de compostos tóxicos eram sintetizados á partir de extractos de plantas como a nicotina e sais inorgânicas de compostos de arsênio. Com a descoberta do DDT, o primeiro pesticida do mundo, a metodologia aplicada ao controle de pragas mudou.

Em 1940, os franceses e ingleses descobriram as propriedades inseticidas do hexaclorobenceno ou HCB, ao final da década os alemães introduziram os pesticidas organofosforados, aparecendo o paratiom, malatiom e outros. Em meados de 1956 a empresa americana da Union Carbide, lançou os carbamatos como o carbaril ou sevin e

um pouco mais tarde, em 1975, aparecem os pesticidas piretroides. Na Nicarágua os pesticidas aparecem em 1950 com o cultivo extensivo do algodão.

Os pesticidas podem ser classificados a partir de tres aspectos, de acordo a PASCHOAL (1979); LEE et al. (1986) a) pela finalidade: inseticidas, fungicidas, herbicidas, rodenticidas e nematocidas b) pelo modo de agir: contato, ingestão e fumigante e c) pela origem: em orgânico e inorgânico. Os resíduos de pesticidas de interesse neste trabalho são os organo-sintéticos (Tabela 6).

TABELA 6 TIPOS DE PESTICIDAS ORGANO-SINTÉTICOS.
Fonte: CHAU et al. (1986)

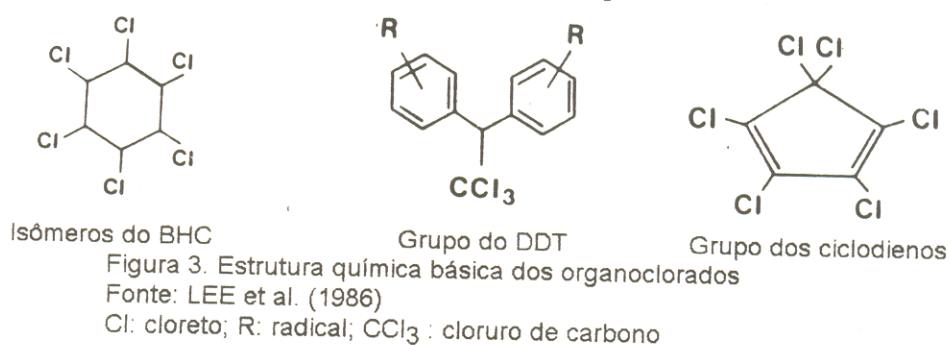
ORGANOCLORADOS	HERBICIDAS
Ciclopentadienos e seus produtos de adição (aldrim, dieldrim, endrim, endossulfano, heptaclor)	Herbicidas ácidos (TCDDs, 2-4-D , 2-4-5-T)
Difeniltricloreto (DDT, metoxiclor)	Ureas substituídas (Dinuro, Linuro)
Canfeno clorado 67-69% de cloreto (Toxafeno)	Triazinas (Atrazinas)
Hexaclorbenzeno	
Hexaclorociclohexanos (Isômeros do BHC)	
ORGANOFOSFORADOS	CARBAMATOS
Fosfatos (paratiom, diazinom, fenitrotiom)	Sevin (Carbaryl)
Fosforotionados (demetom)	
Fosforotiolados (malatiom)	

2.1 OS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Estes pesticidas se caracterizam pela presença de átomos de cloro na sua estrutura química. São tóxicos, persistentes e estáveis em ecossistemas aquáticos, sua vida-média pode durar mais de 15 anos (BAILEY et al. 1978) A maioria são resistentes à hidrólise, e os que reagem sob ação solar degradam-se para formar compostos tanto ou mais persistentes do que os compostos originais. Em sua maioria, com a exceção do lindano, são insolúveis na água, porém solúveis em solventes orgânicos. Em geral são não-voláteis, com pressão de vapor inferior a 1×10^{-5} mm Hg. Exceções são o lindano, o heptaclor e os isômeros do BHC.

As principais vias de degradação dos pesticidas originais são as reações de oxidação, cloração e a dehidrocloração, processo que resulta em compostos mais estáveis. Entre os pesticidas organoclorados o grupo dos ciclodienos e do grupo do DDT, assim como o lindano, são encontrados com maior frequência, devido a sua ampla aplicação, toxicidade e persistência ambiental.

LEE et al. (1986), classificam estes pesticidas em dois grupos principais; os ciclodienos, que abrange a maioria dos organoclorados e o grupo do DDT e alguns isômeros do hexaclorociclohexano (BHC). A estrutura química básica dos principais grupos de pesticidas organoclorados se mostram na Figura 3.



As características e propriedades físicas dos organoclorados apresentam-se na Tabela 7.

2.1.1 O grupo dos ciclodienos

Os ciclopentadienos são compostos bicíclicos que são produzidos durante a reação **DIELS-ALDER**, que ocorre entre compostos hexaclorociclopentadienos e oleofinas (BAILEY et al. 1978).

Segundo MORRISON & BOYD (1983), é um tipo de reação de cicloadição, que ocorre entre duas moléculas insaturadas (dieno e dienófilo), que originam uma estrutura com a forma de um anel hexagonal. É uma reação espontânea, que unicamente requer calor moderado. Os compostos resultantes, são o principal produto da reação; a maioria deles constituem os pesticidas do grupo dos ciclopentadienos (BAILEY et al. 1978). Algumas das características dos ciclodienos são mencionadas por STRACHAN et al. (1982) e a WHO (1989; 1991).

TABELA 7. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ORGANOCLORADOS

Fonte: LEE et al, (1986)

Pesticidas Organofosforados	P. de Ebulição (°C)	Vaporização (mm Hg)	Solubilidade (ppm em água)
Aldrim	104-104,5	6,0	0,01-0,2
α-BHC	159-160	25,0	1,63
β-BHC	312	0,28	0,70
Lindano	112,9	9,4-45,0	7,3-10
pp-DDT	108,5	0,15	0,001-0,004
pp-DDD	112	1 a 30°C	-
pp-DDE	88-90	6,5 a 30°C	-
Dieldrim	175-176	0,18	0,1-0,25
α-Endossulfan	108-110	0<75°C	insolúvel
β-Endossulfan	208-210	0<75°C	insolúvel
Heptaclor	95-96	300	0,056
Heptaclor Epóxido	157,5-159	-	0,350
Toxafeno	70-95	0,2-0,4	0,4

- Sem dado

Heptaclor: Este composto é produzido a partir da cloração do clordano na escuridão em presença de **terra de Fuller**. Foi descoberto em 1948, e a partir do heptaclor foram desenvolvidos o aldrim e o dieldrim.

Heptaclor epóxido: Este pesticida é preparado a partir da oxidação do heptaclor com ácido crômico.

Endossulfan: Composto descoberto em 1954. Se prepara a partir da reação entre o cloreto de tionilo com álcool de thiodam.

Aldrim: Com um grau de pureza de 90%, apresenta baixa mobilidade sendo facilmente absorvido pelo solo com matéria orgânica e argila. É preparado a partir da condensação de um composto chamado nobordiene com hexaclorociclopentadieno.

Dieldrim: Preparado pela epoxidação do aldrim com ácido peracético ou ácido perbenzoico.

Endrim: Este pesticida foi sintetizado em 1951. Sua síntese é realizada a partir da epoxidação do isodrim, como acontece com o dieldrim para produzir endrim.

Os anteriores pesticidas são susceptíveis à oxidação pela ação de microorganismos do solo, plantas e animais. Sob ação da luz ultravioleta (UV) o aldrim e o dieldrim são degradados a fotodieldrim e fotoaldrim. Estes pesticidas agem de maneira semelhante ao DDT, mas se diferenciam daqueles por quanto atacam os gânglios do sistema nervoso central (BAILEY et al. 1978).

De modo geral a toxicidade do endrim é maior do que do dieldrim, aldrim e o DDT e seus metabolitos; o -Endossulfan é mais tóxico do que os heptacloros e o toxafeno. Estes compostos são segundo MOORE & RAMAMOORTHY (1984) considerados carcinógenos para os seres humanos,.

2.1.1.1 O Toxafeno

Um membro especial do grupo dos ciclodienos é o toxafeno, um composto químico complexo e de características muito particulares. O toxafeno aparece no mercado com

nomes diversos, tais como, Canfecloro, Canfeno clorado, Strobane ou policloro canfeno, Cristoxo, Toxon 63.

A produção comercial ou a síntese do toxafeno é realizada pela reação entre canfenos e cloro, ativada pela ação da radiação ultravioleta, em presença de catalizadores. O pesticida é constituído de uma mistura de canfenos clorinados, cujo número pode atingir de 180 á 190 substâncias diferentes que contem entre 67 á 69% de cloretos. Sua formula química é $C_{10}H_{10}Cl_{18}$ (Figura 4).

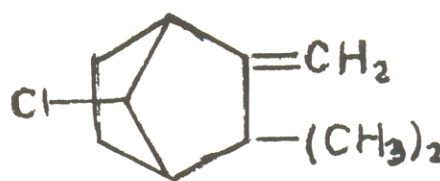


Figura 4. Estrutura química do toxafeno
 Fonte: MORIFUSA (1976)
 Cl: cloreto ; CH₂ : Metileno
 (CH₃)₂ : Bimetileno

O toxafeno é um produto relativamente estável, e até hoje, somente 26 de seus componentes foram isolados, e 10 deles totalmente identificados. De amplo uso como piscida no controle de peixes indesejáveis na aquacultura, é também usado contra as pragas do gado, porém sua maior aplicação é sobre tudo na cultura do algodão, desde a década dos 80. Sua mobilidade e persistência ambiental facilita sua filtração e adsorção das águas e do solo, e posterior acumulação pelo plancton, peixes e organismos superiores que conformam as cadeias alimentares.

O toxafeno provoca uma toxicidade aguda e crônica em organismos aquáticos, mamíferos e seres humanos, que podem derivar em problemas embrionários ou de crescimento e distúrbios do sistema nervoso central (SNC), na forma de tremores, convulsões e hipersensibilidade.

A solubilidade, volatilidade e a toxicidade deste composto são consequências do conjunto de particularidades de cada um dos seus componentes. Sua composição química muda com o tempo, e seus resíduos uma vez acumulados no tecido orgânicos são diferentes do toxafeno original. A análise do toxafeno é bastante laboriosa devido a sua complexa estrutura química, presença de outros pesticidas com tempos de retenção similares e dentro da sua região de quantificação, e à baixa sensibilidade do detector com respeito ao toxafeno, de acordo a ao CIRA (1991).

2.1.2 O grupo do DDT

DDT ou diclorodifeniltriclorometano, é o nome comercial de um pesticida organoclorado conhecido mundialmente pelas suas propriedades inseticidas e que foi descoberto em 1874 e comercializado em 1939 (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

O DDT é produzido por uma reação de condensação entre o clorobenzeno e tricloroacetialdehído. Outros produtos derivados desta reação, além dos seus isômeros, são os análogos do DDT, como o metoxiclor, um pesticida frequentemente usado por ser biodegradável ambientalmente (BAILEY et al. 1978). O DDT e seus análogos, contêm dois anéis aromáticos e seus isômeros são sólidos cristalinos, sem sabor e odor, fórmula $C_{14}H_9O_{15}$ e massa molecular de 354,5 gramas (Tabela 8).

TABELA 8 O DDT E SEUS ISÔMEROS
Fonte: WHO (1989)

pp'-DDT	77,1%	op'-DDT	14,9%
pp'-DDD	0,3%	op'-TDE	0,1%
pp'-DDE	40,0%	op'-DDE	0,1%
Não-identificados	3,5%		

O DDT, é praticamente insolúvel na água com 1 µg/L, porém moderadamente solúvel em solventes orgânicos, e muito solúvel nos tecidos orgânicos onde se acumula (OMS, 1981). O composto é degradável sob condições ambientais, quando o HCl é eliminado do composto original por processos de oxidação, cloração, e

dehidroclorinação. Esta última produz o metabolito DDE, ou diclorodifeniletileno, quando é esquentado na água. Devido a que a hidrólise do DDE é muito vagorosa, este metabolito do DDT é da maior abundância na natureza.

Os resíduos do DDT em geral, são assimilados pelos organismos através da água e sua toxicidade os afeta de acordo ao tamanho e tipo de espécie. Teores entre 1,5-56 µg/L a baixas temperaturas, são tóxicas para peixes, e muito tóxicas em concentrações menores que 0,3 µg/L para invertebrados aquáticos (WHO, 1989).

A ação tóxica do DDT afeta o sistema nervoso periférico dos insetos, e se representada por hiperatividade e convulsões. Nos mamíferos os efeitos tóxicos do DDT não parecem ter maior importância (BAILEY et al. 1978).

2.1.3 Os isômeros do BHC

Estes isômeros do hexaclorociclohexano (BHC) são preparados a partir da adição de átomos de cloro ao benzeno, através de um processo conhecido como cloração. Oito possíveis isômeros podem ser produzidos, porém somente quatro são formados diferendo entre si pela posição dos átomos de cloro dentro da estrutura (BAILEY et al. 1978). Os quatro produtos resultantes da síntese, são os isômeros -BHC; -BHC; -BHC o lindano e -BHC, todos são hidrocarbonetos cíclicos saturados. Destes isômeros, o lindano, é o mais importante pelo fato de ter as melhores propriedades inseticidas, com um grau de pureza maior que 90% (LEE et al., 1986)

As propriedades físicas do lindano, são a baixa solubilidade na água, com 10 mg/L, e a alta volatilidade em condições de clima tropical, além da sua toxicidade aguda a moderada. Em solos com abundante matéria orgânica, o lindano é facilmente adsorvido e mobilizado pela água de infiltração e irrigação. Se degrada ao ambiente por cloração sob luz ultravioleta e pelos organismos do solo, transformando-se em dieldrim por epoxidação (WHO, 1991)

2.2 OS PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS

Os compostos organofosforados estão substituindo os organoclorados, e desde as ultimas quatro décadas estão sendo amplamente usados na agricultura. Ainda que de toxicidad aguda, se diferenciam por ser fartamente degradados em condições ambientais, por serem solúveis na água, não se acumulam nos tecidos orgânicos. A maioria dos organofosforados se derivam de ácidos fosfóricos ou sulfetos análogos dos ácidos fosfóricos (MORIFUSA, 1976).

Há tres grupos de ésteres orgânicos, dois desses grupos são grupos metilos ou etilos. A seleção de um terceiro grupo, um fenol ou hidroxilo ativo, governa a persistência e a toxicidade, devido à hidrólise do átomo de fósforo. A conversão fotoquímica da ligação P-S á P-O é comum, e origina resíduos menos tóxicos e persistentes; com tudo em organismos aquáticos, a maior toxicidade dos análogos de oxigênio, podem afetar aos organismos (LEE et al., 1986).

Os pesticidas organofosforados são ativos contra uma diversidade de insetos, e altamente tóxicos para vertebrados, em consequência sua manipulação e aplicação é perigosa. Eles interferem na transferência dos impulsos nervosos das células ao inibir a ação da colinesterasa, um catalizador da hidrólise da acetilcolina. O exceso de acetilcolina, sobre-estimula os nervos produzindo convulsões e alterações do ritmo cardíaco em vertebrados (BAILEY et al. 1978).

Como estes compostos são facilmente hidrolizados e não provocam efeitos residuais, são aplicados constantemente. Seus produtos de degradação são em certa forma importantes, porque as vezes resultam mais tóxicos do que os compostos originais. O caso do paratióm, uma vez oxidado pelo ar ou enzimas, deriva em um composto 4 vézes mais tóxico do que o composto original. A estrutura geral dos organofosforados, mostra um átomo de fósforo ligando grupos básicos e um grupo ácido, este ultimo facilmente

hidrolizável. A sua estrutura química e classificação se mostram nas Figuras 5A, 5B, e um resumo dos grupos se apresentam na Tabela 9. (MORIFUSA, 1976)

2.2.1 Os fosfatos

Trata-se de um dos principais grupos de pesticidas organofosforados, em razão de ser a maioria dos pesticidas comerciais, devido a sua alta toxicidade e baixa estabilidade. Os fosfatos são a forma ativa dos fosforotionatos.

2.2.2 Os fosforotionatos

A importância dos fosforotionatos se deve à que são pouco tóxicos e mais estáveis ambientalmente, contudo, são mais ativos do que os fosfatos. São ativadores da acetilcolinesterasa no organismo.

2.2.3 Os fosforotiolotionatos:

Os pesticidas deste grupo, chamados também fosforoditiolatos, são de ação sistêmica, já que uma vez absorvidos pelo sistema vascular da planta se armazenam nas folhas onde agem. O efeito residual destes tóxicos dura entre 3 a 5 semanas.

2.2.4 Os fosforotiolatos

Os membros deste grupo são a forma ativa dos pesticidas fosforotiolotionatos e fosforotionatos. Há poucos pesticidas neste grupo, sendo alguns de ação sistêmica e tóxicos para os mamíferos, porém pouco efetivos contra os insetos.

2.2.5 Outros grupos de pesticidas organofosforados

Os pirofosfatos são líquidos incolores, amarelos a âmbar, semelhantes aos fosfatos, porém mais reativos e biologicamente mais ativos do que aqueles. Agem por contato e sua toxicidade é de carácter variável, com uma dose letal média aguda (LD_{50}), de 1300 mg/kg para os mamíferos.

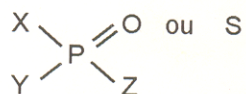


Figura 5A: Estrutura química básica dos pesticidas organofosforados.
 X e Y: Grupos básicos Z: Grupo ácido
 Fonte: LEE et al (1986).

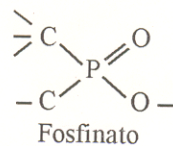
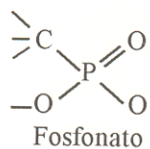
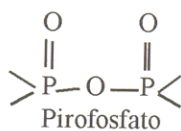
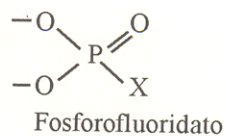
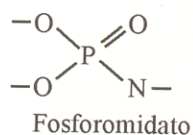
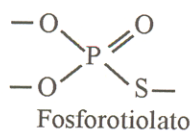
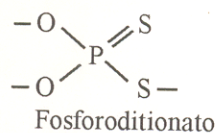
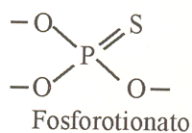
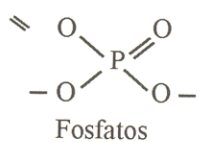


Figura 5B: Classificação básica dos pesticidas organofosforados.
 O: oxigênio; P: fósforo; S: enxofre X: fluoridatos ou cloridatos -O; -C; -N: ligações de radicais livres.
 Fonte: LEE et al (1986).

TABELA 9. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ORGANOFOSFORADOS

Fonte: CHAU et al, 1986; MORIFUSA, E. 1976

Pesticidas Organofosforados	P. de Fusão (°C)	P. de Ebulição (°C)	Solubilidade (ppm de água)	Solub. em solv. orgânicos (ppm)	Metabólitos	Usos
Mocap	—	86-91	Insolúvel	Solúvel	—	Pragas do algodão
Naled	26	110	1,5	Não hidrocarbonetos alifáticos	—	Moscas e mosquitos
Forate	—	—	50	Solúvel	Sulfone	Acaros
Terbufos	—	—	—	Solúvel	—	Insetos do solo
Diazinon	—	—	40 a 20°C	Solúvel na maioria	Piriminidol e Disetildiazinon	Insetos do solo
Disistom	—	—	10	Solúvel na maioria	—	Sementes, saúde pública
DEF	120	150 a 0,3 mm Hg	Insolúvel	Solúvel na maioria	—	—
Clorfenvinfos	—	168-170 a 0,5 mm Hg	Pouco solúvel	Acetona e Hidroc. aromáticos	—	—
Edifenfos	—	—	—	Solúvel	—	Insetos do solo
Etil-Paration	—	—	—	Solúvel	—	Pragas do algodão
Metil-Paration	36	109 a 0,5 mm Hg	55	Exeto alcanos	—	Pragas do algodão
Eliom	—	164- 165 a 0,3 mm Hg	Insolúvel	Hidrocarbonetos, aromáticos	—	Afidos e acaros
Fention	—	87 0,01 mm Hg	45	Não hidrocarbonetos alifáticos	—	Moscas e Mosquitos
Gution	73-74	86-91	29	Solúvel na maioria	—	—
Paration	—	86-91	Pouco solúvel	Solúvel	Paraoxom	Pragas do algodão
Malation	—	120 a 0,2 mm Hg	145	Solúvel	—	Pragas do algodão
Zolone	—	—	—	Não hidrocarbonetos alifáticos	—	—
Coumafos	95	47-48	—	Esteres, quetonas e	—	Parasitas do gado, moscas e
				Hidrocarbonetos aromáticos	—	larvas de mosquitos

— Sem dados

Os fosfonatos e fosfinatos, cujas toxicidades dependem da estrutura, provocam diferentes efeitos em mamíferos. São muito sensíveis à hidrólise alcalina e semelhantes ao paratiom. Um composto com propriedades inseticidas, é o terbufos. Os fosforamidatos são pesticidas de ação sistémica. São derivados de ácidos fosforamídicos e devido a que são difíceis de sintetizar, poucos compostos são conhecidos. Outros grupos são os fosforofluoridatos e fosforocloridatos.

2.3 DINÂMICA DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE

Os resíduos de pesticidas podem ser encontrados em todas partes, incluso em regiões polares, na atmosfera, centro dos oceanos e espécies de animais, onde estes tóxicos nunca foram aplicados.

Entram ao ambiente de maneira directa, por aplicações agrícolas, aspersões em criações de gado, efluentes industriais, esvazamentos acidentais durante seu carregamento, transporte e aplicação. De forma indirecta quando são veiculados pelas águas superficiais, as precipitações e as poeiras e transportados a longas distâncias pelo vento.

Os pesticidas atingem as pessoas pela exposição directa nas atividades ocupacionais ou domésticas, ou dos alimentos e da água potável (PASCHOAL, 1979; KUNKLE et al. 1987).

Após aplicados os pesticidas são degradados por processos químicos como a hidrólise, ação fotoquímica, oxidação e processos biológicos derivados de reações metabólicas e seus resíduos integrados às águas, sedimentos, solos ou à atmosfera (Figura 6).

Nas águas, os pesticidas se podem encontrar dissolvidos, no material particulado, precipitado ou associados à matéria orgânica ou bem, são filtrados e acumulados pelos organismos aquáticos, ou depositar-se nos sedimentos. A sua vez a decomposição da matéria orgânica na coluna da água tende a aumentar as concentrações dos pesticidas.

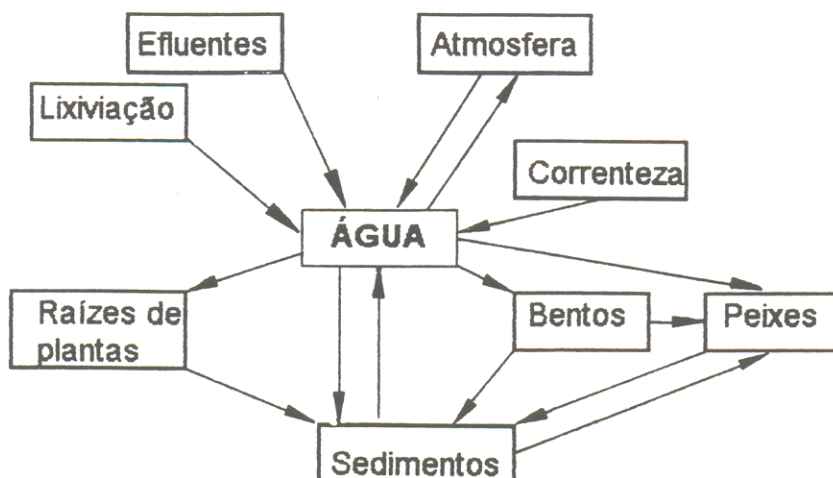


Figura 6. Dinâmica dos pesticidas no ambiente
Fonte: STRACHAN et al. (1986)

A persistência dos organoclorados em água de rios já foi estudada por Eichelberger e Lichtenberg (in LEE et al. 1986), mostraram que os resíduos de heptaclor, aldrim e endossulfan (α e β), em água de rio armazenadas em garrafas de vidro e seladas sob condições de laboratório, se degradaram total ou parcialmente depois de 8 semanas.

Os organofosforados, mais solúveis, são mobilizados pelas águas superficiais, ou volatilizados ou ser degradados pela hidrólise e a fotólise (KUNKLE, 1987), ou podem ser destruídos pela alta temperatura, por partículas em suspensão e atividade bacteriana (MORIFUSA, 1976). Outros fatores como, o tipo de pesticida, sua concentração e tipo de formulação, afetam sua taxa e modo de degradação. Em promédio, a persistência ambiental dos organofosforados pode ser até 2 anos; se as condições são favoráveis, a permanência pode ser maior. (STRACHAN et al. 1986).

Os sedimentos, como os solos, são matrizes de composição muito complexas de componentes inorgânicos e orgânicos, dissolvidos ou particulados, com pouca o forte atividade bacteriana. Esta diversidade de componentes dificulta a compreensão dos resultados, tanto em solos como em sedimentos.

LEE & CHAU (1982), reportam diversos estudos da adsorção de resíduos de lindano, dieldrin, heptaclor, DDT e paratiom em sedimentos lacustres, relacionados a

fatores como, pH, temperatura, concentração de sais, conteúdo de matéria orgânica e argila, e a atividade bacteriana. Os resultados foram variados, com uns parâmetros as vezes muito importantes, e em outros casos totalmente irrelevantes. O papel das bactérias é importante, especialmente na interfase água-sedimento onde são abundantes (REUTERARDH, 1988). Os solos alagadiços por exemplo, são meios importantes na degradação devido a ausência do oxigênio. Em sedimentos e solos, os organoclorados se degradam vagorosamente podendo permanecer até 18 anos; o toxafeno se pode conservar até 20 anos, segundo WHO (1989).

A **acumulação** definido por Kenaga in Benveneu (CHAU & LEE, 1982) como a "quantidade de resíduo de pesticida acumulado por um organismo por adsorção e absorção via oral ou outra via, que resulta no incremento do resíduo no tecido biológico". Termos similares são "amplificação" e "magnificação biológica" segundo STRACHAN et al. (1982). A acumulação é também influenciada por propriedades do pesticida como a solubilidade, a polaridade e a volatilidade. O DDT se acumula a maiores concentrações nos níveis superiores da cadeia alimentar do que na água, á uma taxa de metabolização por abaixo da sua taxa de incorporação (OEA, 1981).

2.4 TOXICOLOGIA E IMPACTO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS

Os pesticidas de acordo a sua toxicologia se classificam pela dose letal média (LD₅₀), que indica os miligramos (mg) da substância ativa por kilogramo (kg), de peso corporal para o animal de teste (Tabelas 10 e 11).

TABELA 10 CLASSIFICAÇÃO TOXICOLOGICA DOS PESTICIDAS
Fonte: CIRA, (1991)

Extremamente tóxico	<5 mg/kg
Altamente tóxico	5 a 50 mg/kg
Medianamente tóxico	50 a 500 mg/kg
Pouco tóxico	500 a 5000 mg/kg
Não-tóxico	>5000 mg/kg

TABELA 11. TOXICOLOGIA DOS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS
FONTE: MATSUMARA 19--; MORIFUSA, 1976; WINDHOLZ, 1983

Organoclorados	Ratos (LD50 mg/Kg)	Homen (ADI mg/Kg)	Organofosforados	Ratos (LD50 mg/Kg)	Homen (ADI mg/Kg)
α -BHC	88-270*	--	Mocap	61,5	--
β -BHC	--	--	Naled	430	--
Δ -BHC	--	--	Forate	1,6-3,7	0,0002
Lindano	--	0,01*	Terbufos	--	--
α -Endossulfân	80-110**	0,008*	Diazinon	300-400	0,002
β -Endossulfân	80-110**	0,008*	Disistom	3,5	0,002
Heptaclor	--	--	Def	325	--
Heptaclor Epóxido	--	--	Clorfenvinfos	10-40	0,002
Aldrim	38-67	0,0001*	Edifenfos	--	0,003
Dieldrin	--	--	Etil-Paration	--	0,02
Endrin	--	--	Metil-Paration	25-50	--
DDT	113-118	0,02	Etion	208	0,0005
Toxafeno	--	--	Fention	215-615	0,001
			Gutim	15-17,5	--
			Paration	7,0	0,02
			Malation	1,375	0,02
			Zolone	120	0,006
			Coumafos	55-100	--

*Aldrim+Dieldrin

LD₅₀: Dose Letal média

ADI: Ingesta Diária de Alimentos

KAMINSKI (1965), estudou a toxicidade dos organoclorados em organismos aquáticos. _O aldrim, dieldrim, toxafeno, o DDT, e outros pesticidas causaram as primeiras efeitos nos organismos em dependência da concentração e do tipo de pesticida; GLIWIECZ, (1986), reporta que uma exposição superior as 48 horas a concentrações inferiores de 0,05 mg/L de lindano, elimina e/ou reduz a atividade filtradora da Daphnia pulex, e estimula o crescimento de algas tóxicas, possibilitando a eutrofização do meio aquático.

A toxicologia das substâncias químicas limitou-se por muitos anos ao estudo da toxicidade aguda , mais não a toxicidade subaguda ou crônica. Portanto, muitos tóxicos classificados como pouco tóxicos podem causar efeitos na saúde humana a longo prazo (CIRA, 1991).

Alguns pesticidas precisam de uma biotransformação, a que acontece quando este se torna mais polar, mudando a toxicidade do composto. Dois fatos podem acontecer: ativação e/ou detoxicação. A primeira, é uma conversão metabólica de compostos ativos a mais ativos; a segunda, de substâncias tóxicas a não tóxicas.

Os fosforados exercem toxicidade aguda, sobretudo em insetos; os mamíferos com enzimas hidrolíticas eficientes, eliminam os resíduos através da urina e as fezes (WHO, 1986). Em seres humanos afetam o sistema nervoso central (SNC), o alcance da intoxicação é medido a través da sangue e a urina.

Se conhecem efeitos de carcinogênicos provocados pelo aldrim, dieldrim, DDT, DDE, heptaclor, lindano e toxafeno, inclusive induzir diabetes e deficiências cardiovasculares e hipertensão. O lindano é causante da anemia hipoplástica e problemas nos ossos. O DDT e seu metabolito o DDE podem derivar em efeitos teratogênicos ou embriotóxicos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

O comportamento físico-químico dos pesticidas na água é importante, devido à influência que estes exercem sobre o composto. A solubilidade (mg/L), é uma das propriedades dos pesticidas já que está em função de parâmetros como pH, temperatura, matéria orgânica e concentração de sais. A Tabela 12, mostra as diferentes graus da solubilidade, segundo os diferentes tipos de pesticidas.

TABELA 12. SOLUBILIDADE DOS PESTICIDAS ($\mu\text{g/L}$)
Fonte: CIRA (1991)

Clorados	DDT	Lindano
	0,0012	7.0
Fosforados	Paratim	Dimetoato
	24.0	2500
Carbamatos	Carbaryl	Aldicarb
	40.0	6000
Herbicidas	Simazina	2-4-D
	5.0	890

Na preparação de misturas de pesticidas, se aproveita os diferentes graus de solubilidade em diversos solventes, tais como, soluções de óleos, pó úmido ou seco, concentrações emulsionáveis (CE), soluções aquosas concentradas, soluções concentradas (SC), ou granulares. As misturas são preparadas para garantir sua máxima dispersão e efetividade ao mais baixo custo. As formulações preferidas são os concentrados emulsionáveis (MUIRHEAD-THOMSON, 1971).

Outros fatores que influenciam a presença e a concentração dos pesticidas nas diferentes partes do ambiente, são entre outros, a natureza do pesticida aplicado; a época da amostragem; sua história climática, o tipo do solo, a carga do sedimento, o tempo da última aplicação, intensidade e atividade agrícola.

HELWEG (1987), estudou a degradação do diazinom no campo e no laboratório. No campo o diazinom foi mais afetado pela evaporação, a lavagem e a degradação e a absorção do solo. Devido à pouca atividade microbiana, a degradação foi vagarosa, sobre

tudo em condições ácidas, frias e secas. No laboratório, o composto foi degradado e absorvido.

Segundo reportes de MUIRHEAD-TOMSON (1971), que estudou a influência de alguns parâmetros da água nos pesticidas. A temperatura da água afeta a toxicidade dos pesticidas e o comportamento dos organismos.

A toxicidade do DDT, do lindano e do gutiom, e a susceptibilidade dos peixes a várias temperaturas a uma concentração letal média (LC_{50}), para 24 e 36 horas de exposição, aumentaram com as maiores temperaturas. O comportamento do DDT foi contrastante, sendo mais tóxico a menos de 13°C. A toxicidade diminuiu após 96 horas de exposição.

A dureza afeta a toxicidade. A concentrações de fentiom inferiores que 0,10 ppm em águas moles, os peixes moreram nos primeiros 5 ou 10 minutos de exposição; em águas moderadamente duras com 0,2 ppm, os mesmos moreram duas horas mais tarde.

Em águas duras com pH próximos a 7, o sulfeto de cobre é mais tóxico que em águas moles. Em concentrações de 1 ppm, o tempo médio de sobrevivência passou de 70 a 35 minutos sendo menos tóxico em águas moles para um pH 4 do que um pH de 7. A turbidez da água, em testes com DDT, alterou notavelmente a toxicidade do pesticida.

3. METODOLOGIA DE TRABALHO

Esta segunda fase do trabalho, foi dividida em quatro (4) atividades principais. São de acordo o seguinte ordem:

1. Trabalho de campo ou coleta de amostra e anotações de campo
2. Trabalho de preparação das amostras para a análise e determinações hidroquímicas e outras análises.
3. Procesamento dos dados.
4. Interpretação e conclusão.

3.1. TRABALHO DE CAMPO

Duas campanhas de amostragem foram realizadas. A primeira de Julho a Agosto, durante o período seco ou *canícula*; a segunda de Novembro a Dezembro, ao final das chuvas. As precipitações médias foram, em Maio 14,7 mm; Julho a Agosto 4,63 mm e Novembro a Dezembro, 4,85 mm, segundo dados climatológicos do INETER (1994). No momento da coleta das amostras se mediram o pH e a temperatura da água. e se amostraram 32 pontos com um total de 80 amostras de água e 50 amostras de sedimentos (Tabelas 13, 14, 15).

As amostras de água para análise de resíduos orgânicos tóxicos, se coletaram em garrafas de vidro de 5 litros e preservadas no campo com 50 ml de n-Hexano; a água para análise físico-químico foram guardadas em garrafas plásticas com capacidade de 300 ml e preservadas com 1 ml de sulfato de manganês. Se colectaram também, amostras de água sob condições de chuva no final do mes de Maio, visando estabelecer relações entre as concentrações dos resíduos de pesticidas na água e os parâmetros da precipitação e os físico-químicos das águas de rios.

As amostras de sedimentos foram colectados no centro da correnteza e nos primeiros 15 cm do leito do rio, mediante o emprego de uma pequena draga, sendo posteriormente embrulhados em papel de alumínio. Todas as amostras, água e sedimento, foram codificadas e conservadas em gelo durante seu transporte (3 horas).

Tabela 13. LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS E AMBIENTE DA AMOSTRAGEM.
Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. América Central. 1993.

Continua

PONTOS DA AMOSTRAGEM	COORDINADAS GEOGRAFICAS	LOCALIZAÇÃO	CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRAGEM
01	N1407.00 E470.00	Comarca El Madroñal Colinas Buena Vista	Olho de água. Pecuária e Canha de açúcar.
02	N1406 E474.65	Comarca Ramón Salvatierra Norte Eng. Germán Pomares	Poço excavado. Profundidade 10m. canha de açúcar.
03	N1408.75 E473.45	Finca Santa Cristina	Poço excavado com alvenaria Profundidade 10m. Pecuária.
04	N1403.10 E474.65	Eng. Germán Pomares O. Estrada a El Viejo	Canho de abastecimento de água. Canha de açúcar
05	N1405.75 E477.30	Rio Opico. Buenos Aires	Canal sinuoso, água estagnada, plantas e peixes. Comprimento 4m. Profundidade 1m. Fundo lama com folhas. Canha de açúcar
06	N1405.75 E475.65	Cerro El Zopilote	Poço excavado. Profundidade 12.5m.
07	N1408.20 E479.60	Fazenda Belén Estrada a Tonalá	Sorgo e Canha de açúcar.
08	N1405.40 E479.80	Igarape Cuasompa Fazenda Cuasompa	Borda de lomas. Poço profundo de 30m. Pecuária e Canha de açúcar.
09	N1403.50 E481.30	Rio Atoya Estrada a Tonalá	Canal retilíneo comprimento 4m. Profundidade 0.3m.
10	N1401.70 E478.10	Rio Acinco Fazenda San Carlos	Fundo rocha, lama e areia com folhas. Pouca vegetação. Canha de açúcar. Pista de fumigação agrícola
11	N1399.50 E480.85	Rio El Viejo Estrada a Jiquillito	Canal retilíneo, comprimento 20m. Profundidade 0.3m.
12	N1401.65 E471.05	Rio Atoya Fazenda Toro Blanco Estrada a Jiquillito	Pouca vazão, areia. Sem vegetação. Banana. Canal retilíneo, rocha, areia e lama. Pouca vazão. Comprimento 2m. Profundidade 0.4m. Banana
12.1	N1403.00 E479.70	Rio Atoya Fazenda Gracias a Dios	Canal sinuoso, pouca vazão, areia. Comprimento 6m. Profundidade 0.4m. Árvores e arbustos. Canha de açúcar, sorgo. Barragem, ums 450m ² em processo de assoramento
13	N1401.40 E473.25	Rio Sasama Ao sul Eng. Germán Pomares	Profundidade 2m. Vegetação esparsa de plantas aquáticas. Pecuária, canha de açúcar. Pista de fumigação
14	N1398.50 E472.50	Fazenda La Reforma Ao sul Eng. Germán Pomares	Canal sinuoso, comprimento 4m; profundidade 0.6m. Areia e lama. Árvores Gaderia e canha de açúcar Canal sinuoso, boa vazão, areia. Comprimento 4m. Profundidade 0.5m. Árvores e arbustos. Canha de açúcar. Poço com alvenaria. Profundidade 10m. Tanque de abastecimento. Pista de fumigação. Arroz e sorgo.

Tableta 13. LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS E AMBIENTE DA AMOSTRAGEM.
Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. América Central. 1993.

Conclusão

PONTOS DA AMOSTRAGEM	COORDINADAS GEOGRAFICAS	LOCALIZAÇÃO	CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRAGEM	Conclusão
15	N1394.50 E472.50	Fazenda Santa Daniela	Poço com alvenaria.	
16	N1395.60 E474.70	Norte da área Rio Sasama	Profundidade 14m. Sorgo.	
17	N1395.80 E476.80	Fazenda El Balsamo Rio Atoya	Canal retilíneo boa vazão, fundo lama com folhas árvores e plantas. Vertedero de águas domésticas. Banana.	
18	N1394.10 E477.80	Estrada Los Millonarios Rio Acome	Canal sinuoso, vazão regular, fundo arenoso. Comprimento 8m. Profundidade 0.5m. Sacolas de plástico tiradas no rio. Banana.	
19	N1396.90 E481.20	Fazenda Imperia Rio Chiquito. El Viejo	Canal retilíneo, pouca vazão, fundo arenoso. Comprimento 6m. Profundidade 0.4m. Sem vegetação. Banana.	
20	N1396.15 E482.90	Finca El Delirio	Canal sinuoso, vazão regular, fundo arenoso. Comprimento 3m. Profundidade 0.3m. Árvores e arbustos. Banana.	
21	N1398.00 E473.50	Estrada Los Millonarios Rio Sasama Fazenda Santa Elena	Poço com alvenaria. Profundidade 7m. Arroz e canha de açúcar.	
22	N1399.00 E477.50	Rio Atoya	Canal retilíneo, boa vazão, fundo areia e rocha. Comprimento 5m. Profundidade 2m. Árvores e arbustos. Lavagem de aparelho de fumigação no rio. Banana.	
22.1	N399.80 E478.80	Fazenda Venecia Rio Atoya	Canal sinuoso, vazão regular, fundo arenoso. Comprimento 6m. Profundidade 0.4m. Árvores e plantas aquáticas. Canha de açúcar e sorgo.	
23	N1394.50 E4812.50	Fazenda San Jerónimo	Canal sinuoso, comprimento 5m. e profundidade 1m.	
24	N1391.35 E479.60	Rio Acome	Árvores e plantas aquáticas. Banana.	
25	N1391.85 E479.60	Fazenda El Hular	Canal retilíneo, pouca vazão, fundo arenoso.	
26	N1397.00 E486.20	Igarapé Mapachín	Comprimento 12m. Profundidade 0.2m. Sorgo e Banana.	
27	N1402.60 E488.90	Fazenda La Providência	Canal retilíneo, pouca vazão, fundo arenoso. Comprimento 6m. Profundidade 0.2m. Arbustos e plantas. Pecuária e canha de açúcar.	
28	N1397.00 E486.50	Igarapé Mapachín	Canal sinuoso, boa vazão, fundo de lama e folhas. Comprimento 6m.	
29	N1396.20 E486.20	Fazenda Ceilán	Profundidade 1.5m. Árvores e arbustos. Sorgo.	
30	N1390.90 E483.90	Comarca Silvio Castro	Poço com alvenaria. Profundidade 20m.	
31	N1399.90 E482.70	Limite norte da bacia	Banana e mani.	
32	N1396.60 E485.00	Comarca la Grecia	Limite norte da área. Poço com alvenaria.	
		Estrada a Somotillo	Profundidade 100m.	
		INAA-Rio Acome	Poço abastecimento. A 200m. da beira do rio Acome.	
		Chinandega	Profundidade 55m.	
		INAA-El Calvario	Poço de abastecimento na área urbana da cidade.	
		Chinandega	Profundidade 100m.	
		INAA-Rancho Lindo	Poço de abastecimento a Corinto.	
		Estrada a Corinto	Canha de açúcar.	
		INAA-El Viejo	Poço de abastecimento, na nascente do rio El Viejo.	
		Colonía El Verdún. El Viejo	Poço de abastecimento. Estrada a El Viejo.	
		Colonía Santa Ana		
		Chinandega		

TABELA 14. COLECTA DE AMOSTRAS DE AGUA E SEDIMENTO.

Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. Amostragem: Julho-Agosto de 1993.

PONTO DA AMOSTRAGEM	LOCALIZAÇÃO GEOGRAFICA	HORA	TEMPERATURA (°C)	pH	CARACTERISTICAS DAS AMOSTRAS
01*	Comarca El Madroñal, Noroeste da área. Colinas Buena Vista	07:00	27,5	5,93	Agua anarela limpa.
02*	Comarca Ramón Salvatierra	08:30	28,0	6,13	Agua levemente turbia
03*	Ao norte Eng. Germán Pomares Finca Santa Cristina	09:00	28,6	6,31	Agua limpa
04*	Colinas Buena Vista	09:25	27,6	6,19	Agua limpa
05	Engenho Germán Pomares Estrada El Viejo-Jiquillo	09:45	27,0	6,58	Agua estagnada, suja. Sedimento de lama com folhas Agua suja, com sedimento.
06*	Rio Opico. Comarca Buenos Aires	09:35	29,2	6,50	
07*	Cerro El Zopilote Noroeste de Eng. Germán Pomares Fazenda Belén.	11:25	29,8	6,43	Agua limpa.
08	Estrada a Tonalá Igarape Cuasompa.	10:30	27,3	6,80	Agua samarela. Sedimento de lama com folhas
09	Fazenda San José de Cuasompa Rio Atoya.	12:00	31,2	6,95	Agua limpa Sedimento de areia
10	Estrada a Tonalá Rio Acinco.	12:30	29,5	7,33	Agua limpa. Sedimento de areia limpa
11	Fazenda San Carlos Rio El Viejo.	11:45	29,8	6,90	Agua limpa. Sedimento de areia
12	Estrada a Jiquillo Rio Atoya	12:05	30,4	6,87	Agua limpa Sedimento de lama com folhas
13	Fazenda Toro Blanco Rio Sasama.	10:00	27,4	5,55	Agua limpa. Sedimento de areia
14*	Fazenda La Reforma Fazenda La Reforma	10:35	28,9	6,34	Agua limpa. Tanque de abastecimento
15*	Sul de Eng. Germán Pomares Fazenda Santa Daniela	13:40	29,0	7,05	Agua de poço, limpa
16	Sul de Eng. Germán Pomares Rio Sasama.	10:06	28,3	7,25	Agua estagnada suja. Sedimento de lama
17	Fazenda El Bálsamo Rio Atoya. Estrada Los Milonarios	10:30	27,9	6,79	Agua suja. Sedimento areia

Continua

TABELA 14. COLECTA DE AMOSTRAS DE AGUA E SEDIMENTO.
Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. América Central. I amostragem: Julho-Agosto de 1993.

PONTO DA AMOSTRAGEM	LOCALIZAÇÃO GEOGRAFICA	HORA	TEMPERATURA (°C)	pH	CARACTERISTICAS DAS AMOSTRAS	Conclusão
18	Rio Acome.	11:00	33,3	7,36	Agua suja.	
	Fazenda Imperia				Sedimento areia	
19	Rio Chiquito.	14:30	31,6	7,40	Agua limpa.	
	Municipio de El Viejo				Sedimento areia	
20*	Finca El Delirio.	14:45	30,3	7,52	Agua levemente suja.	
	Estrada Los Millonarios					
21	Rio Sasama.	12:00	28,5	7,00	Agua suja.	
	Fazenda Santa Elena				Sedimento areia	
22	Rio Atoya.	13:20	28,3	5,80	Agua suja.	
	Fazenda venecia				Sedimento areia	
23	Rio Acome.	09:45	30,7	6,38	Agua suja com sedimento	
	Fazenda El Hular					
24	Igarape Mapachin.	12:50	31,9	7,57	Agua suja.	
	Fazenda La providencia				Sedimento areia	
25	Igarape Mapachin.	12:05	28,5	7,63	Agua limpa.	
	Fazenda Ceilán				Sedimento de lama com folhas	
26*	Comarca Silvio Castro.	10:00	28,2	5,97	Agua de poço, levemente suja	
	Norte da área de estudo					
27*	Comarca La Grecia.	11:15	28,1	6,70	Agua de poço, suja	
	Estrada a Somotillo					
28*	INAA-Rio Acome. Chinandega	12:10	28,6	6,23	Agua limpa.	
29*	INAA-EL Calvario. Chinandega	12:30	28,9	6,18	Agua limpa.	
30*	INAA-Rancho Lindo.	14:25	32,0	6,22	Agua limpa.	
	Estrada a Corinto				Poço de abastecimento cidade Corinto	
31*	INAA-El Viejo.	13:25	26,9	6,90	Agua limpa.	
	Colonia El Verdún					

INAA: Instituto Nicaraguense de Acueductos y Alcantarillados

TABELA 16. COLECTA DE AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO.

Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. Amostragem: Novembro-Dezembro de 1993.

PONTO DA AMOSTRAGEM	LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA	HORA	TEMPERATURA (°C)	pH	CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS	
01*	Comarca El Madroñal. Noroeste da área. Colinas Buena Vista	10:00	29,2	5,95		Água limpa.
04*	Eng. Germán Pomares. Estrada ao El Viejo	14:10	29,6	7,0		Água potável de poço.
05	Rio Opico.	10:55	26,8	6,80		Água estagnada, suja. Sedimento de lama
06*	Comarca Buenos Aires					
	Cerro El Zopilote	14:50	29,5	7,22		Água limpa.
07*	Fazenda Belén.	11:25	30,4	6,24		Água limpa.
	Estrada a Tonalá					
08	Igarape Cuasompa.	11:30	26,3	7,03		Água suja. Sedimento de lama
	Fazenda Cuasompa					
09	Rio Atoya.	11:50	32,5	7,22		Água suja. Sedimento areia.
	Estrada a Tonalá.					
10	Rio Acinco.	12:20	27,9	7,33		Água limpa. Sedimento de areia e lama.
	Fazenda San Carlos.					
11	Rio El Viejo.	10:30	29,0	7,07		Água limpa. Sedimento arenoso.
	Estrada a Jiquillito					
13	Rio Sasama.	13:45	28,6	6,96		Água suja. Sedimento areia gruesa.
	Fazenda La Reforma.					
14*	Fazenda La Reforma.	13:20	28,7	5,83		Água limpa de tanque de abastecimento
15*	Fazenda Santa Daniela	12:35	28,6	7,64		Água de poço, limpa
16	Rio Sasama.	12:00	28,3	7,44		Água estagnada suja. Sedimento lama
	Fazenda El Bálsamo					
17	Rio Atoya.	10:30	26,7	6,81		Água suja. sedimento arenoso.
	Estrada Los Millonarios					
18	Rio Acome.	12:00	32,3	6,77		Água suja. Sedimento arenoso.
	Fazenda Imperia					
19	Rio Chiquito.	11:08	28,0	5,99		Água limpa. Sedimento arenoso.
	Municipio de El Viejo					
20*	Finca El Delirio.	08:40	27,5	5,91		Água levemente suja.
	Estrada Los Millonarios					

Continua

TABELA 15. COLECTA DE AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO.
 Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. Amostragem: Novembro-Dezembro de 1993.

PONTO DA AMOSTRAGEM	LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA	HORA	TEMPERATURA (°C)	pH	Conclusão	
					CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS	
21	Rio Sasama.	11:00	27,1	7,29	Água suja. sedimento arenoso.	
22	Fazenda Santa Elena. Rio Atoya.	13:08	28,2	7,53	Água suja. sedimento arenoso.	
23	Fazenda Venecia. Rio Acome.	09:50	28,2	6,82	Água suja com sedimento	
24	Fazenda El Hular. Igarape Mapachin.	13:25	29,0	6,91	Água suja. Sedimento arenoso.	
25	Fazenda La Providencia. Igarape Mapachin.	12:35	27,9	6,56	Água limpa. Sedimento lama com folhas.	
26*	Fazenda Ceilán. Comarca Silvio Castro.	12:15	28,9	6,18	Água de poço, levemente suja	
27*	Norte da área. Comarca La Grecia.	13:20	28,1	6,83	Água de poço, suja	
28*	Estrada a Somotillo. INAA-Rio Acome.	13:40	29,5	6,98	Água de poço de abastecimento.	
29*	Chinandega. INAA-EL Calvario.	14:00	28,2	6,02	Água de poço de abastecimento.	
30*	Chinandega. INAA-Rancho Lindo.	14:25	30,3	6,74	Água de poço de abastecimento de Corinto.	
31*	Estrada a Corinto. INAA-El Viejo.	10:25	28,7	7,0	Água de poço de abastecimento.	
32*	Colonia El Verdún. Colonia Santa Ana. Estrada a El Viejo	13:50	29,8	7,35	Água de poço de abastecimento particular.	

INAA: Instituto Nicaragüense de Acueductos y Alcantarillados

A Tabela 16, resume o volume e tipos de amostras coletadas e os tipos de análises realizadas.

TABELA 16 TIPOS DE AMOSTRAS COLECTADAS. Bacia do Rio Atoya. Chinandega. 1ª e 2ª amostragens. 1993

Pontos	Amostras	Duplicadas	Simple
16	Poço	07	09
15	Rio	10	05
14	Sedimento	08	06
14	Rio	--	--
07	Agregados	05	03
03	Agregados	01	--

Agregados: amostras com padrões analíticos de pesticidas

3.2 TRABALHO DE LABORATÓRIO

Uma série de atividades de laboratório foram realizadas, entre outras:

1. Preparação das amostras de água para a análise de resíduos de pesticidas organoclorados e organofosforados.

Para sedimentos, as amostras foram preparadas e analisados só para resíduos de pesticidas organoclorados. Em ambos casos, as determinações foram realizadas em amostras totais úmidas.

2. Determinações dos parâmetros físico-químicos de temperatura, pH, turbidez, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), alcalinidade total e dureza total em águas de rio.

3. Análise das frações granulométricas dos sedimentos de rios em peso seco e depois analisadas para resíduos de pesticidas organoclorados.

4. Análise do conteúdo de matéria orgânica e a percentagem de umidade.

5. Determinação dos limites de detecção do método (LDM).

6. Determinação do limite instrumental do cromatógrafo de gás.

3.2.1 Análise de resíduos de pesticidas

A metodologia usada para a análise de resíduos nestas matrizes, se aplica em amostras com baixo e alto conteúdo de matéria orgânica dissolvida. Os limites de detecção dos pesticidas organoclorados e organofosforados analisados (Tabela 17), usados neste estudo são os adotados pelo CIRA. O procedimento analítico para a preparação das amostras para análises se resume assim..

AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

Água: 5 litros

Sedimento: 300 gramas

PREPARAÇÃO E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

Água e sedimento

LIMPEZA

Cromatografia de coluna: Sílicagel

Eliminação do enxofre

Destruição ácida

Destruição alcalina

DETERMINAÇÃO DOS RESÍDUOS

Cromatografia gasosa com Detetor de

Captura de Eletrões (EDC) Ni_{63}

IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS

Uso do padrão de referência

Análise dos cromatogramas

Antes de iniciar a extração das amostras, é necessário lavar a vidraria a utilizar, para tirar as prováveis impurezas que possam contaminar as amostras. A vidraria, foi inicialmente mantida em álcool com dicromato de sódio ao 95%, por 24 horas, depois enxaguada com água do cano e água destilada, secada no forno á 150 C durante dois horas e finalmente lavada repetidas vezes com os solventes acetona e n-Hexano. Na tabela 18 se menciona e descreve os instrumentos e materiais, solventes e reativos usados na análise.

TABELA 17. LIMITES DE DETECÇÃO DOS PESTICIDAS ANALISADOS.
 FONTE: LABORATORIO DO CIRA.

PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	ÁGUA (ng/L)	SEDIMENTO (ng/g)	PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS	ÁGUA (ng/L)
α-BHC	0,02	0,50	Mocap	50,00
β-BHC	0,08	2,00	Naled	25,00
Lindano	0,04	1,00	Forate	50,00
D-BHC	0,02	2,00	Terbufos	25,00
Heptaclor	0,08	1,00	Disistom	50,00
Aldrim	0,04	1,00	Diazinom	25,00
Heptaclor epóxido	0,04	1,00	Meti-Paratium	15,00
α-Endossulfán	0,08	2,00	Malatium	25,00
Dieldrim	0,08	1,00	Etil-Paratium	15,00
pp-DDE	0,04	1,00	Clorfenvinfos	25,00
Endrim	0,08	1,00	DEF	15,00
β-Endossulfán	0,08	2,00	Etiom	20,00
pp-DDD	0,08	2,00	Edifenfos	20,00
pp-DDT	0,08	2,00	Fentiom	50,00
Toxafeno	8,00	20,00	Gutium	100,00
			Zolone	15,00
			Coumafos	50,00

TABELA 18. INSTRUMENTAIS E MATERIAIS USADOS NO LABORATÓRIO

Fonte: CIRA, 1993 a

APARELHAGEM	CARACTERÍSTICAS	MATERIAIS	CARACTERÍSTICAS	SOLVENTES	REATIVOS
Agitador magnético	--	Baloões	1, 5 e 10ml	Água destilada	Isodrin 200ppb
Agitador	HEIDOLPH REAX 2000	Beaker	50ml	Acetona	Padrão analítico de clorados
Balança Analítica	METTLER BB-2400	Buretas graduadas	100 ml	2-Propanol	Padrão analítico de fosforados
Centrifugador	SIGMA 202	Coluna de absorção	30cm	Eter dietílico	Reativo 1
Cromatografo de Gas	VARIAN 3400	Erlenmeyer esmerilhado	150 ml	n-Hexano para análise de resíduos	Reativo 2
com DCE* Ni63		Funis cônicos	pequenos	Metil-Terbutil-Eter	Sulfato 18 Hidratado de alumínio
Autoamostrador	VARIAN 8100	Funis de separação	250ml	Tetraetil Amônio	Sulfito de Sódio
Rotavapor	BUCHI	Fibra de vidro		Hidrogênio Sulfeto	TBA sulfito
Coluna capilar	DB ₅ : 30m x 0.32mm DI	Garrafas de vidro	5 Litros		Silicagel 60 puríssima (70-30 mesh ASTM)
	J & W	Gas Nitrogênio	95% pureza		Ácido sulfúrico concentrado
		Matraz aforado	1 ml		Padrão externo HCB 1000 ppb
		Magnetos	pequenos		
		Pipetas de constrição	100 e 200 µL		
		Pipetas de vidro	230 mm		
		Tubos de ensaio	10, 20 e 50 ml		
		Vials de vidro	1.5 ml		

* Detetor de captura de elétrons

3.2.1.1 Extração das amostras

Esta primeira etapa consistiu em preparar a amostra para encaminhá-la à análise. Não há um método de extração definido e válido para todos pesticidas, com tudo, os reativos e solventes utilizados, deverão ser da maior pureza para garantir a melhor recuperação dos resíduos. O procedimento começa com a extração dos resíduos, extraíndo-os da camada superior, concentrados com o n-Hexano, na garrafa de amostragem, e transferidos a outro recipiente.

3.2.1.2 Limpeza das amostras

Uma vez extraída, a amostra é limpada, passo muito importante na análise de resíduos de organoclorados, porque elimina as interferências ligadas aos resíduos orgânicos de interesse. As substâncias interferentes dificultam e levam a erros na identificação dos picos dos pesticidas. Se utilizou o método de coluna cromatográfica de adsorção com a sílicagel como adsorvente. O procedimento se indica a seguir.

LIMPEZA DA AMOSTRA

Sílicagel: Esquentar a 500° C por 8 horas
Aquecer 30 minutos
2,5 gramas sílicagel + 100 µL de água destilada
Agitar 3 minutos
Amostra + sílicagel + 50 ml de n-Hexano na coluna

Outros métodos de limpeza são aplicados, quando se determina contaminação na amostra por determinados compostos. Estes procedimentos de limpeza mais específicos e de natureza química. São eliminação do enxofre, destruição ácida e alcalina. Estas condições químicas estão limitadas aos pesticidas organoclorados, são portanto importantes na quantificação das suas concentrações. A Tabela 19 mostra seu comportamento ante as destruições químicas.

TABELA 19 COMPORTAMENTO QUÍMICO DOS ORGANOCLORADOS ANTE AS DESTRUIÇÕES APLICADAS. Fonte: CIRA (1993a)

ORGANOCLORADOS	DEST.ACIDA	DEST.ALCALINA
α -BHC	Positivo	Negativa
β -BHC	Positivo	
Lindano	Positivo	
D-BHC	Positivo	
Aldrim		Positivo
Dieldrin		Positivo
Endrin		Positivo
α -Endossulfan	Positivo	
Heptaclor		Positivo
Heptaclor epóxido		Positivo
β -Endossulfan	Positivo	
DDT	Positivo	Negativa
DDD	Positivo	
DDE	Positivo	
Toxafeno	Negativo	Positivo

3.2.1.3 Eliminação do enxofre

Se aplica quando se supõe que as amostras contêm matéria orgânica ou enxofre natural. Se visualiza gráficamente, quando o cromatograma da amostra apresenta picos grossos e mau definidos, indicando sujeira, presença de enxofre e interferências. Há vários métodos de eliminação, tais como, adição de mercúrio metálico, cobre ativado, e a ligação cobre-alumínio. Neste processo de limpeza se usou o método do TBA sulfito. Antes de proceder à eliminação do enxofre, se deve preparar o reativo denominado TBA sulfito, como se indica.

3,39 gramas de tetrabutyl amônio hidrogênio sulfato 0.01M
 Diluir em 100 ml de água.
 Extrair solução tres (3) vézes com funil de separação
 Agregar volumes de 20 ml de n-hexano.
 Transferir a fase orgânica
 Saturar com 25 gramas de sulfito de sódio.

PROCEDIMENTO PARA A ELIMINAÇÃO DO ENXOFRE DA AMOSTRA:

100 μ L ou 2 ml da amostra + 1 ml de 2-propanol + 1 ml de TBA sulfito
 Agitar 1 minuto
 Agregar 100 mg de sulfito de sódio até que o sólido fique
 Agitar 1 minuto
 5 ml de água destilada + centrifugar 3 minutos a 3000 rpm

EXTRAÇÃO DA FASE ORGÂNICA

Evaporar com fluxo leve de N_2 a volume de 0,5 ml
 Agregar 100 μ L de Isodrim 200 ppb
 Aferir com n-Hexano a 1 ml
 Injetar no Cromatógrafo

3.2.1.4 Destruição ácida

A destruição ácida se realiza para eliminar as interferências que dificultam a confirmação e quantificação dos resíduos de pesticidas dos isômeros do BHC e do grupo do DDT. O procedimento analítico é o seguinte:

EXTRAÇÃO DA AMOSTRA

100 μ L ou 1 ml da amostra + 2 ml de HCl concentrado
 Agitar 20 segundos
 Centrifugar 5 minutos a 9000 rpm

SEPARAÇÃO DAS FASES

Evaporar a fase orgânica a 0,5 ml com N_2
 Agregar 100 μ L de Padrão Interno Isodrim 200 ppb
 Aferir com-Hexano a 1 ml

3.2.1.5 Destruição alcalina

Este tratamento se aplica para destruir os resíduos do DDT e seus metabolitos que interfieren na quantificação do toxafeno e resíduos de outros pesticidas como, o aldrim, dieldrim, emdrim, heptaclor e os endossulfans. O DDT e o DDD, são destruídos sob estas condições, mais não o DDE que persiste. Por outro lado, o detector de captura de elétrons (DCE), tem uma resposta ao DDT-DDD várias vezes maior do que uma quantidade igual de toxafeno, por tanto uma maior interferência.

O procedimento se inicia com a preparação dos reativos 1 e 2.

REATIVO 1:

1 grama de KOH + 0,5 de água + 9,5 ml de álcool etílico absoluto

REATIVO 2: (Ácido orfotofosfórico com NaCl)

11,7 gramas de Na Cl + 6,74 ml de $H_3 PO_4$ + afero a 1 litro

EXTRAÇÃO DA AMOSTRA

200 μ L ou 1 ml amostra + 2 ml n-Hexano + 2 ml de Reativo 1
 Agitar e aquecer 30 minutos a 60 C
 Aquecer + 4 ml de Reativo 2
 Agitar e centrifugar 3 minutos a 3000 rpm

SEPARAÇÃO DA FASE ORGÂNICA

Evaporar com N_2 a 0,5 ml
100 μ L Isodrim 200 ppb
Aferir com n-Hexano a 1 ml
Injeção no cromatografo
Volume da amostra 1,5 ml

O procedimento para preparação das amostras de água e de sedimento no laboratório do CIRA para a análise de resíduos de pesticidas, se apresenta seguidamente de forma resumida.

Amostras de água : Se inicia com agitação da amostra na garrafa, e se descreve a continuação.

EXTRAÇÃO DA AMOSTRA

Amostra 5 litros + 50 ml de n-Hexano + 50 ml de Metil-tert-butil eter (MTBE)
1 ml HCB 1000 ppb (Padrão analítico de organoclorados)
1 ml de MX-OP 200 ppb (Padrão analítico de organofosforados)
Agitar 3 horas

Se a água tem sedimento em suspensão
Agregar 5 gramas de $Al_2 SO_4 18H_2O$ + 20 ml de água destilada
Agitar 15 minutos
Deixar repousar 10 minutos e continuar processo.

EXTRAÇÃO DA FASE ORGÂNICA

Filtrar a fase orgânica em funil de vidro + fibra de vidro + 2 gramas de $Na_2 SO_4$ anhidro
Lavar com n-Hexano e extrair resíduos

RECONCENTRAÇÃO DO EXTRACTO DA AMOSTRA

Evaporar em banho Maria a 40°C a 96 rpm até 3 ml
Evaporar com N_2 a 0.5 ml
Aferir com n-Hexano a 1 ml

INJEÇÃO NO CROMATOGRFO

200 μ L do extracto + 100 μ L do padrão interno I.S. Isodrim 200 ppb
Aferir com n-Hexano a 1 ml
Amostra natural em volume de 1,5 ml

AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

A quantidade de amostra para a análise dos resíduos de pesticidas organoclorados são 15 a 20 gramas da amostra total úmida.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Sedimento: 15 a 20 gramas
Centrifugar para extrair a umidade

EXTRAÇÃO DA FASE AQUOSA

10 gramas sedimento + 10 ml de Acetona+ centrifugar
1 grama de Na_2SO_4 + 20 ml de n-Hexano
Sedimento + 20 ml de n-Hexano + centrifugar
Sedimento + 10 ml de n-Hexano + centrifugar

SEPARAÇÃO DA FASE ÔRGÂNICA

Agitar funil de separação 75 vezes
Transferir a fase ao erlenmeyer (2 vezes)

EXTRAÇÃO DO EXTRACTO DA AMOSTRA

Evaporar em Banho Maria a 35 C e 96 rpm até 5 ml
Lavar com n-Hexano
Aferir com n-Hexano a 10 ml

RECONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA

Evaporar a 96 rpm em banho Maria a 60°C
Evaporar com fluxo de N_2 a 2ml
Aferir com n-Hexano a 10 ml

IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS

Injetar as amostras em condições ácidas e alcalinas
Volume da amostra 1,5 ml

Para o controle do procedimento analítico e de uma boa reproducibilidade dos resultados, são preparadas diferentes tipos de amostras, tais como "brancos", "amostras com agregados", "padrões analíticos de referência" e "padrões de calibração". Estas amostras são preparadas da mesma forma que as amostras a analisar, e depois injetadas simultaneamente com as amostras no cromatógrafo.

Branco: São preparados para controlar a qualidade dos reativos usados e qualquer contaminação que possa ocorrer durante a preparação das amostras.

Amostras com agregados: São amostras previamente contaminadas com os resíduos de pesticidas a analisar e em concentrações conhecidas; 20 ppb para organoclorados

Padrões analíticos: São soluções a várias concentrações, preparadas de reativos e solventes puros e que contêm os resíduos de pesticidas sob análise, e os padrões interno Isodrin 200 ppb, e externo HCB 1000 ppb. Injetados à vez com as amostras, seus cromatogramas são usados na determinação dos resíduos.

Limite de Detecção do Método (LDM): Este limite e seus intervalos de confiança foram determinados para análise de amostras de água e sedimentos como se amostra na Tabelas 20 e 21.

TABELA 20. DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETEÇÃO DO METODO (LDM), PARA ORGANOCLORADOS NA ÁGUA (ng/L),

Pesticidas	Água Promédio	D P	LCI	LCS	LDM
HCB PI	68,6	11,19	--	--	--
α -BHC	0,09	0,013	0,085	0,101	0,024
β -BHC	0,10	0,028	0,086	0,117	0,050
Lindano	0,15	0,097	0,09	0,203	0,175
Δ -BHC	0,14	0,056	0,107	0,169	0,102
Heptaclor	0,52	0,046	0,245	0,791	0,845
Aldrim	0,30	0,291	0,119	0,458	0,526
Heptaclor epóxido	0,34	0,326	0,153	0,536	0,590
α -Endossulfan	0,04	0,014	0,034	0,050	0,025
Dieldrin	0,80	0,507	0,470	1,067	0,917
pp-DDE	0,26	0,095	0,124	0,233	0,171
Endrin	0,52	0,533	0,212	0,836	0,965
pp-DDD	0,12	0,018	0,110	0,130	0,033
pp-DDT	0,16	0,039	0,134	0,181	0,071
Toxafeno	19,09	4,82	16,258	21,924	8,732

11 amostras; PI: padrão interno; DP: Desvio padrão;
LCI e LCS: Limites de confiança inferior e superior

TABELA 21 , DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETEÇÃO DO METODO (LDM), PARA ORGANOCLORADOS EM SEDIMENTOS (ng/g),

Pesticidas	Sedimento Promédio	D P	LCI	LCS	LDM
HCB PI	83,6	4,89	--	--	--
α -BHC	0,45	0,025	0,434	0,463	0,045
β -BHC	0,46	0,130	0,381	0,534	0,236
Lindano	0,66	0,117	0,587	0,725	0,213
Δ -BHC	0,55	0,181	0,44	0,653	0,328
Heptaclor	0,57	0,070	0,531	0,613	0,127
Aldrin	0,65	0,171	0,546	0,747	0,309
Heptaclor epóxido	0,50	0,089	0,451	0,556	0,162
α -Endossulfan	0,19	0,036	0,172	0,215	0,065
Dieldrin	0,78	0,175	0,678	1,884	0,317
pp-DDE	0,91	0,068	0,869	0,949	0,123
Endrin	0,74	0,120	0,670	0,818	0,217
pp-DDD	0,58	0,076	0,533	0,622	0,137
pp-DDT	0,69	0,130	0,610	0,763	0,235
Toxafeno	12,15	14,15	3,843	20,466	25,613

11 amostras; PI: padrão interno; DP: Desvio padrão;
LCI e LCS: Limites de confiança inferior e superior

Limite Instrumental: É o mínimo que o cromatógrafo pode medir. O limite foi determinado injetando 1 e 3 μL de concentrações diluídas de 0,5, 0,25 e 0,075 ppb de padrão de organoclorados, e 25, 50 e 7,5 ppb de Toxafeno, isto até que a sinal dos compostos for dois vézes o ruído. Como a maioria das amostras foram injetadas para 1 μL , o limite tomado é 0,25 ppb.

3.3 DETERMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE PESTICIDAS

Um primeiro passo, na análise de resíduos de pesticidas em amostras ambientais é determinar se estão contaminadas. Para isto, se injetam amostras preparadas a partir de alíquotas do extracto e amostras com padrões analíticos contendo todos os pesticidas a analisar.

Os registros gráficos, obtidos destas corridas de análise, são os "cromatogramas" da amostra e do padrão, e se comparam entre se tomando como referência o tempo de retenção (R_t), dos picos dos padrões e dos resíduos identificados pelo cromatógrafo. Assim são determinados os prováveis resíduos presentes na amostra. Se entende como tempo de retenção (R_t), o tempo que cada resíduo dentro da amostra, quando carregado pelo gas transportador, leva para atravessar toda a coluna até o detector. O tempo de corrida de análise de resíduos para uma amostra, toma em promédio 33 minutos.

Os resíduos identificados são confirmados e quantificados. Para isto são preparadas amostras a partir de alíquotas do extracto, e sometidas aos tratamento químicos ácidos e alcalinas, em dependência dos tipos de resíduos de pesticidas, identificados preliminarmente. O procedimento é semelhante ao da amostra natural. As soluções com os padrões de referência seguem também o mesmo tratamento.

Na quantificação dos resíduos identificados, se usam tempos de retenção iguais ou com diferenças máximas de 0,02 segundos, picos bem definidos com respeito à linha base e coincidentes com os picos do cromatograma padrão. A área do pico deve ser aproximadamente a área dos picos de referência.

As condições gerais da análise de resíduos de pesticidas usando a técnica cromatográfica, além do cromatógrafo de gas, autoamostrador; a coluna de adsorção capilar DB₅ de 30 m de comprimento e 0,32mm de diâmetro interno, são requeridas outras

condições segundo a Tabela 22.

TABELA 22 CONDIÇÕES GERAIS DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICAS
Fonte: CIRA (1993b)

	Ocls	Ops	Toxafeno
Volume injeção	1-3 µL	1-3 µL	1-3 µL
Temperatura detetor	350 C	350 C	350 C
Temperatura injetor			
Inicial	80 C	80 C	80 C
Auxiliar	250 C	250 C	250 C
Coluna inicial	150 C	100 C	
	230 C	--	--
	250 C	--	--
Final	300 C	--	300 C
Gas N ₂ carregador	30 ml/min		
Gas H ₂ make-up	26 ml/min		

Ocls: organoclorados ; Ops: organofosforados

3.3.1 Organoclorados

Os resíduos de pesticidas organoclorados são identificados e quantificados a partir da comparação entre os tempos de retenção dos picos registrados nos cromatogramas da amostra e dos padrões analíticos que contem os padrões interno Isodrim e externo HCB de referência. A quantificação dos resíduos é semelhante, analisando-se cromatogramas das amostras tratadas em condições ácidas e alcalinas (Figura 7). Na folha adjunta se apresentam os nomes dos pesticidas analisados, picos e suas áreas e tempos de retenção.

3.3.2 O Toxafeno

A quantificação do toxafeno é complexa e laboriosa. Seu registro gráfico apresenta um cromatograma muito particular, representado por um apilhamento de picos muito característico, se o resíduo ainda preserva a forma do composto original. (Figura 8). O resíduo de toxafeno é quantificado integrando a área formada pelo apilhamento dos picos.

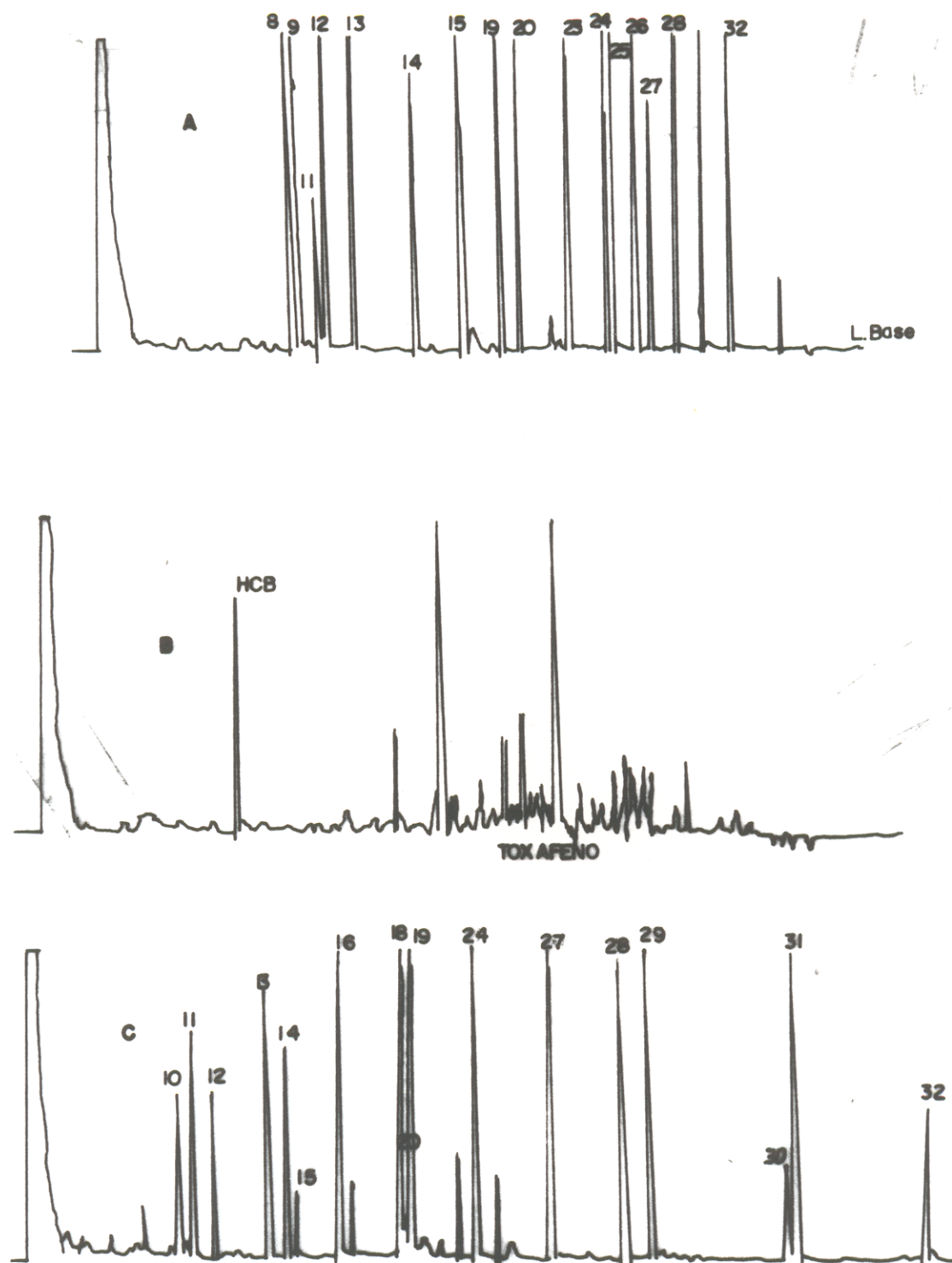


Figura 7. Cromatogramas dos padrões de referência e da amostra em condições naturais.

A: Padrão de referência de organoclorados 10 ppb

B: Amostra em condições naturais

C: Padrão de referência de organofosforados 300 ppb

VARIAN 3400 GAS CHROMATOGRAPH
METHOD 2
TIME 20:16
SAMPLE: MIX-CIRA-10
RUN MODE: ANALYSIS
CALCULATION TYPE: INTERNAL STANDARD
USER NO: 0-2

PEAK NO.	PEAK NAME	TIME MIN	RESULT P.P.B	AREA COUNTS
1		3.163		5343
2		3.376		9223
3		3.995		25345
4		4.158		5441
5		4.261		5438
6		4.424		7570
7		4.661		5588
8	A-BHC	5.060	10.9208	457416
9	HCB-IS	5.257R	INT STD	489633
10		5.574		5806
11	B-BHC	5.765	11.4965	142725
12	LINDANO	5.933	10.2275	331859
13	D-BHC	6.613	10.9976	518767
14	HEPTACL	8.081	11.6329	221371
15	ALDRIN	9.161	11.0707	445042
16		9.459		24275
17		9.538		5830
18		9.932		8046
19	1500-IS	10.084	22.6822	602604
20	HEPTCLEP	10.533	8.4156	345974
21		11.339		32048
22		11.491		12944
23	A-ENDOS	11.723	5.9647	275262
24	OTELORIN	12.632	12.6428	360742
25	P-P-DOE	12.829	12.5815	356295
26	ENDORIN	13.334	13.8954	266393
27	B-ENDOS	13.674	6.6108	194993
28	P-P-DOO	14.265	13.5862	279507
29		14.378		32403
30		14.908		348288
31		15.083		5630
32	P-P-ODT	15.376	14.4033	234531
33		16.733		53181
TOTALS:				6116230

VARIAN 3400 GAS CHROMATOGRAPH
METHOD 4
TIME 17:10
SAMPLE: MIX-OP-300
RUN MODE: ANALYSIS
CALCULATION TYPE: EXTERNAL STANDARD

PEAK NO.	PEAK NAME	TIME MIN	RESULT P.P.B	AREA COUNTS
1		0.646		285843
2		0.678		1375497
3		0.714		2223083
4		0.783		2271154
5		1.554		23301
6		1.950		35116
7		2.556		33241
8		3.417		93051
9		3.994		29817
10	MOCAP	4.282	306.1254	304600
11	NALED	4.565	254.9438	317185
12	FORATE	5.049	0.9777	246586
13	TERBUFOS	6.253	293.3335	405362
14	DISISTON	6.744	291.9847	368535
15	DIATZINON	7.014	284.4196	83046
16	M-PARAT.	8.012	293.8129	1478892
17		8.320		132298
18	MALATION	9.488	296.6849	705438
19	E-PARAT.	9.599	269.9068	166469
20	FENTON	9.734		3218021
21		9.998		52906
22		10.420		25784
23		10.856		140675
24	CLORFEN.	11.204	302.6699	1250586
25		11.746		125197
26		12.117		24710
27	DEF	13.002	298.0424	2119220
28	ETION	14.688	0.9857	1429465
29	EDIFENF.	15.349	283.0607	1060932
30	GUTION	18.635	286.3025	74917
31	TOLONE	18.760	276.7425	1230348
32	CO-RAL	21.993	286.1238	326887
TOTALS:				21642037

Detalhe dos cromatogramas dos padrões de referência usados nas análises de resíduos de pesticidas.

A: Padrão de referência de organoclorados
C: Padrão de referência de organofosforados



Figura 8. Cromatogramas do Toxafeno.
A: Toxafeno determinado na amostra natural
B: Toxafeno tratado em condições alcalinas
C: Padrão de referência do Toxafeno 600 ppb

A região do toxafeno no cromatograma é definida pelos picos com tempos de retenção entre 14.12 e 17.22 minutos. O metabolito DDE se conserva em condições alcalinas, aparecendo na região do toxafeno. O valor da sua área, no cromatograma deve ser subtraído quando se determina a concentração do toxafeno. Aquéles picos com tempos de retenção de outros resíduos de pesticidas organoclorados, que aparecem na região do toxafeno não são tomados a conta, de preferência se quantifica o toxafeno, devido a sua importância ambiental.

3.3.3 Organofosforados

Estes compostos orgânicos foram identificados e quantificados de um modo mais simples. Uma vez identificados os resíduos dos pesticidas nas amostras de água natural, se quantificam diretamente da leitura registrada no cromatograma durante a corrida da análise. A concentração se lee em ng/L (ppt).

3.3.4 Cálculo das concentrações de resíduos de pesticidas

Para o cálculo das concentrações dos resíduos de pesticidas detectados nas matrizes de água e sedimentos, foram usados dois procedimentos. Primero usando os fatores de respostas com padrão interno isodrim o HCB aplicando depois as formulas (1) e (2), e uma segunda maneira, comparando as áreas dos picos dos compostos identificados e integrados pelo cromatógrafo e aplicando as formulas 3 e 4. Os resultados para as amostras de água estão em ng/L ou ppt e para os sedimentos em ng/g ou ppb, determinados em peso úmido da amostra total.

$$\text{Fator}_i = [Q_i \times A_i / A_i \times Q_{STD}] M \quad (1)$$

$$\text{Resíduo}_i = [A_i \times F_i \times Q_{STD} / A_{STD} \times F_{STD} \times D] (M) \quad (2)$$

A_i : Área do composto na amostra

Q_{STD} : Quantidade calibração na tabela de picos

A_{STD} : Área do composto no padrão

F_{STD} : Fator relativo de resposta na tabela de pico

F_i : Quantidade do padrão na seção de integração do cromatógrafo

D : Divisor na seção de integração = 1

M : Multiplicador na seção de integração = 1

No segundo procedimento de cálculo, se usou como padrão interno HCB 1000 ppb, devido a esgotamento do Isodrim 200 ppb usado inicialmente como padrão interno. As formulas (3) e (4), tomam em conta todos os fatores que participam do cálculo. (CIRA/UNAN, 1993b).

Cálculos:

$$\text{Recup HCB}_{\text{bco}} (\%) = [C \times F \times G \times J / H \times I \times K \times M \times 100] \quad (3)$$

$$\text{Conc.Comp}_{\text{amtra}} = [C \times F \times G \times J \times 100 / H \times I \times M \times K \times O] \quad (4)$$

Area do composto na amostra: **C**

Area do composto no **STD**: **H**

Concentração do **HCB** no **STD**: **F**

Volume da injeção: **I**

Volume extracto: **G**

Afero da alíquota: **J**

Alíquota tomada da amostra: **K**

Peso da amostra: **M**

% Recuperação **HCB**_{amostra}: **O**

O controle dos resultados foi realizado, calculando a percentagem de recuperação dos pesticidas usando amostras contendo padrões analíticos em concentrações conhecidas. Para o endossulfan, a concentração é a metade da concentração dos outros organoclorados que é de 20 ppb. Se usou a formula:

$$\text{leitura [amostra}_{\text{padrão}}] - \text{leitura}_{\text{cromatograma}} [\text{amostra}] / [\text{padrão}] (100) \quad (3)$$

Também se usou a formula (4). As percentagens de recuperações do HCB, só se realizaram para resíduos de organoclorados.

3.3.5 Mapas de concentração de resíduos de pesticidas

24 mapas que mostram a distribuição dos resíduos de pesticidas de maneira individual foram construídos a partir dos dados das concentrações e da aplicação do método de **Krigagem**, baseado na teoria das **variáveis regionalizadas** que foram desenvolvidas em 1971 por G. Matheron. É um método de interpolação livre de erros sistemáticos, comunmente aplicado a dados ambientais (FUENTE, 1994).

Os dados do mapa-base escala 1:50.000 e os valores das concentrações dos resíduos foram digitados e uma malha com dimensões de (600 x 5m) (600 x 5m), correspondente à área do mapa foi construída e dividida em quadradinhos de 25 x 25m, cada uma de 24 pixels de comprimento (1 pixel = 5m). Os nós da rede se calcularam interpolando o valor de concentração mais próximo entre cada ponto da amostragem, se obtendo um total de 625 nós. Os mapas mostram a distribuição das concentrações dos pesticidas em água e sedimentos, como mapas de relevo. O programa usado foi o **SURFER Access System Version 3.00 da Golden Software Inc. 1987**.

3.4 ANALISES FISICO-QUIMICAS DAS ÁGUAS DOS RIOS DA BACIA

O pH e a temperatura foram determinados em campo na hora da coleta das amostras. Os outros parâmetros físico-químicos foram determinados no laboratório com os métodos indicados pela STANDARD METHODS, (1985).

A turbidez foi determinada usando o método nefelométrico (UNT), que compara a intensidade da luz na amostra com a intensidade da luz no padrão de referência. Para a medida da condutividade elétrica se usou um condutivímetro marca GRISON 522.

O oxigênio dissolvido (OD), foi estimado pelo método de Winkler ou iodométrico, baseado nas propriedades oxidantes do oxigênio. Os cálculos foram feitos utilizando a formula seguinte:

$$OD \text{ (mg de } O_2 \text{ /L)} = V_1 \times M \times 800 \times F \times V_2$$

V_1 : ml de Tiosulfeto de sódio 0,25M

V_2 : Volume da amostra

F e M : Molaridade e fator de correção do Tiosulfeto de sódio

A demanda bioquímica de oxigênio (**DBO₅**), é a quantidade de oxigênio necessária para degradar bioquimicamente a matéria orgânica.

Foi determinada de 100 ml da amostra se agregou água de diluição até um volume de 300 ml, mais 1 ml de sulfeto de manganeso e 1 ml de uma solução de álcali ioduro azeda [Na (OH) NaNH₃] foram adicionados. A solução se deixou repousar até precipitação de um sólido marrom. Seguidamente foi adicionado 1ml de H₂SO₄ concentrado, agitando por inversão até a dissolução do precipitado e a obtenção de uma cor amarela. Da solução se tomam 100 ml se titulando com Tiosulfeto de Sódio (Na₂ S₂ O₃), mexendo o conteúdo, e utilizando almidão como indicador. A titulação finaliza quando a amostra se torna incolora. O oxigênio dissolvido inicial (OD_i), é assim determinado.

O oxigênio dissolvido final (OD_f) é determinado com 100 ml da amostra que é levada com água de diluição a volume de 300 ml, e incubada por 5 dias a 20 C. O OD_f é determinado de igual maneira que OD_i. O DBO₅ é calculado da diferença entre os valores de OD inicial e final.

Cálculos do DBO₅

$$OD = V_1 \times N_{FAS} \times 8000 \times V_2$$

V_1 : Volume da titulação

V_2 : Volume da amostra

N_{FAS} : Normalidade do sulfeto ferro amoniacal 0,0245098

$$DBO_5 = (OD_i - OD_f / 40\% \text{ de diluição}) 100$$

A demanda química de oxigênio (DQO), é a quantidade de oxigênio equivalente ao conteúdo da matéria orgânica na amostra, susceptível à oxidação por um agente oxidante. Para sua determinação se usou o método do refluxo aberto.

Se tomam 10 ml da amostra à que se adicionam 10 ml de solução 0.02 M de dicromato de potásio ($K_2Cr_2O_7$), mais 30 ml de uma solução contendo ácido sulfúrico e sulfeto de prata, mexendo-a continuamente. Um branco foi preparado da mesma forma que as amostras. A amostra se coloca em uma chapa a temperatura de 400°C e para efectuar o refluxo, se cobre com um beaker a parte superior do condensador para evitar interferências na zona de refluxo. O refluxo dura 2 horas á partir da ebulição.

Uma vez aquecida a amostra, é passada por água destilada através do condensador e recolhida em um erlenmeyer, até obter um volume de 240 ml. O sobranse se titula com dicromato de potásio que contem sulfeto ferroso amoniacal (FAS). Se adicionam 2 ou 3 gotas do indicador ferroin antes da titulação. Esta finaliza quando a amostra muda de verde azul a cor marrom. O branco é titulado da mesma forma do que as amostras.

Cálculos do DQO:

$DQO (mg/L O_2) = (A-B) N^* 8000^* d/ml \text{ da amostra}$

A= ml de FAS usados no branco

B= ml de FAS usados na amostra

N= Normalidade do FAS

d= diluição

A alcalinidade da água é a capacidade de neutralizar ácidos. Se determinou a partir de 50 ml da amostra. A amostra não apresentou alcalinidade à fenolftaleína, portanto se determinou sua alcalinidade total. Se agregam 3 gotas de indicador mixto (vermelho de metal e verde de bromocrisol) e titula-se com H_2SO_4 0.0193648N até obter uma cor laranja.

Cálculos da alcalinidade total:

$Alcalinidade = [V_{AT} \times N_{H_2SO_4} \times 1000 \times 50,04 / vol \text{ amostra}] 100$

$N_{H_2SO_4}$: 0,0 193648

V_{AT} : volume da titulação

A dureza é a capacidade da água de precipitar o sabão; a dureza total é a soma das concentrações de cálcio e magnésio, como carbonato de cálcio em mg/L. Se usou o método de titulação do EDTA, que mede os íons de cálcio e magnésio. O EDTA e suas sais de sódio, formam um complexo quelatado solúvel ao agregar-se a uma solução de cátions de certos metais.

À 50 ml da amostra agregaram-se 1 ml de tampão amoniacal, mais 3 gotas de NET (Negro de Elicromo T), depois a amostra se titula com EDTA até a complexação do cálcio e o magnésio, com a solução tornando-se de cor vinho vermelho a azul, marcando o final da titulação.

Cálculos para a dureza total:

$$\text{Dureza} = [V_{AT} \times N_{EDTA} \times 1000 \times 50,04 / \text{Vol amostra}] 100$$

N_{EDTA} : 0,19704

V_{AT} : Volume da titulação

3.5 GRANULOMETRIA, MATÉRIA ORGÂNICA E PESTICIDAS EM SEDIMENTOS

A granulometria e o conteúdo de matéria orgânica foram determinados em 4 pontos considerados representativos na área. Os sedimentos foram secados ao ambiente por varios dias. Uma vez secos, foram peneirados nas frações de 0,63, 100, 250 e 600 μm (ASTM), e pesados (Tabela 23).

TABELA 23 GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS DA BACIA

Frações (μm)	05 (gramas)	13 (gramas)	16 (gramas)	17 (gramas)
600	265,12	138,20	138,10	265,09
250	6,95	41,61	87,30	97,18
100	56,46	--	50,17	27,28
0,63	12,50	--	12,50	25,54

Se analisaram 10 gramas de sedimentos em peso seco para cada fração, para resíduos de organoclorados. Os resultados ajustados aos limites de detecção se mostram na Tabela 24.

TABELA 24 CONCENTRAÇÃO vs GRANULOMETRIA EM SEDIMENTOS.
Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. 1993

Pontos	Fração	1	2	3	4	5	6	7	8	9
05*	Total	--	--	--	--	--	2,25	--	--	--
13*	Total	--	2,00	--	4,20	--	130,10	65,15	88,10	239,70
16*	Total	--	--	--	7,10	2,20	124,30	95,80	--	311,60
17*	Total	--	--	--	4,50	--	52,60	7,30	--	23,70
05	0,63	--	23,40	--	--	--	29,60	58,20	75,60	208,50
05	100	--	2,50	3,30	--	--	2,70	26,70	31,20	153,40
05	600	--	2,00	3,0	--	--	<0,5	18,30	20,30	105,10
13	250	--	--	2,80	--	--	296,20	<0,6	<0,7	39,30
13	600	--	--	--	--	--	291,20	--	--	--
16	0,63	4,80	7,50	--	30,10	--	262,50	45,00	188,80	877,40
16	100	3,30	5,20	--	21,00	--	198,40	44,50	186,70	733,00
16	250	2,40	3,60	--	22,80	--	57,80	41,40	108,40	610,80
16	600	<0,6	1,10	--	--	--	33,00	29,70	62,60	508,00
17	0,63	--	--	7,25	8,10	--	13,40	10,30	48,00	223,00
17	100	--	--	2,25	5,60	--	6,80	6,30	30,30	450,00
17	250	--	--	2,00	--	--	--	2,40	8,70	63,40
17	600	--	--	--	--	--	--	<0,6	3,40	87,60

-- Não detectado ; * duplicados e amostras totais em peso úmido

1.Heptaclor 2.Aldrim 3.Dieldrim 4.Endrim 5.Hepatclor epóxido 6.pp'-DDE 7. pp'-DDD 8. pp'-DDE 9.Toxafeno

A matéria orgânica foi determinado por gravimetria. Assim, 20 gramas de sedimento úmido e tigelas de porcelana foram pesados, inicialmente por separado, depois juntos. Após aquecidos no forno á temperatura de 105° C durante 8 horas contínuas, foram pesados e calcinados a uma temperatura de 550° C por uma hora e novamente pesados. (Tabela 25).

TABELA 25 MATÉRIA ORGÂNICA E UMIDADE EM SEDIMENTOS (%)
Bacia do Rio Atoya. Chinandega, 1993

Pontos	05	13	16	17
Matéria Orgânica	11,82	7,84	16,16	10,04
Umidade	89,40	93,38	85,74	90,70

Cálculos:

% Umidade = $105^{\circ}\text{C} \times 100 / \text{tigela} + \text{peso da amostra}$

% Matéria Orgânica = $550^{\circ}\text{C} \times 100 / \text{tigela} + \text{peso da amostra}$

% Matéria Orgânica = 100% - % Matéria Inorgânica

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A discussão dos resultados estará dirigida basicamente as características e físicas e condições do medio da amostragens; aos procedimentos da análises de laboratório e resultados analíticos na determinação das concentrações de resíduos de pesticidas encontrados em água e sedimento, seus níveis de concentração e distribuição na bacia sob a influência das variações sazonais e da granulometria e conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos de rios. A maior enfase é dirigida aos pesticidas organoclorados, em razão da sua maior frequência e persistência e o tipo de detector empregado.

Os parâmetros físico-químicos analisados foram selecionados para caracterizar a contaminação. Foram determinados basicamente em águas de rio, considerando que a água dos poços não são notadamente modificadas pelas condições ambientais, como acontece com as águas superficiais. Suas possíveis correlações com as concentrações dos resíduos de pesticidas detectados são mencionadas de maneira breve.

4.2. RESÍDUOS DE PESTICIDAS DETECTADOS NAS AMOSTRAGEMS

O DDT, DDD, DDE e toxafeno, são os resíduos de organoclorados mais detectados nas amostras de águas e sedimentos. O endrim, aldrim, dieldrim e o lindano nese ordem, foram determinados em água de rios e de poços; sua ocorrência em sedimentos é baixa.

Os residuos de pesticidas organofosforados foram pouco o raramente detectados em água, ainda que alguns compostos apresentaram altas concentrações. Não se analisaram residuos de organofosforados em sedimentos de rios.

De modo geral as maiores concentrações de resíduos pesticidas analisados foram determinadas em amostras coletadas durante a primeira amostragem, tanto na água como no sedimento.

4.2.1 Resíduos de pesticidas 1a. amostragem

O DDT e o DDE são importantes, com concentrações máximas de 46.4 ng/L. O toxafeno foi encontrado na metade dos pontos amostrados, em concentrações que variam

entre 18 e 1472,8 ng/L (ponto 8). Os organoclorados endrim, lindano e aldrim são detectados com certa frequência, o endrim aparece em água de poços; aldrim, dieldrim e β -endossulfan são ocasionais (Tabela 26).

Nos sedimentos, as maiores concentrações são observadas no caso do DDT e seus metabolitos; com o DDE encontrado em 90% das amostras, em concentrações de 4 a 450 ng/g. Resíduos do pesticida toxafeno foram detectados em 6 pontos, em concentrações que variam entre 91 a 1020 ng/g. (Tabela 27)

Com os organofosforados a situação difere. Estes pesticidas foram raramente detectados, sendo o etiom o mais detectado com 74,30 ng/L (10). O zolone chama a atenção com sua concentração de 264,4 ng/L no ponto 09 (Tabela 28).

4.2.2 Resíduos de pesticidas: 2a amostragem

Novamente o DDE e toxafeno são frequentes, seguido pelo DDD. O DDT quase não aparece, entanto endrim, dieldrim e aldrim, são importantes. O toxafeno foi encontrado em 90% dos pontos, com 13 a 453 ng/L. Em água de poços, o toxafeno é o resíduo de maior impacto atingindo concentrações promédios até 150 ng/L (14, 15); (Tabela 29).

Em sedimentos, o DDE continua sendo o mais frequente, porém em baixas concentrações, os resíduos de toxafeno com teores que variam de 130 a 490 ng/g foram encontradas em 4 pontos, do total de pontos amostrados. (Tabela 27)

Entre os organofosforados, o etil e o metil-paratiom são encontrados, com o metil-paratiom, detectado em 30% dos pontos considerados, No ponto 22, a concentração do metil-paratiom apresenta 355,2 ng/L. (Tabela 28)

Amostras de água coletadas sob condições de chuva, mostraram altas concentrações de toxafeno com 264-875 ng/L em relação aos outros pesticidas organoclorados. As amostras de água para análises hidroquímicos mostraram a sua vez, altos valores de suas propriedades físico-químicas. (Tabela 30).

TABELA 26 .PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM AGUA (ng/L) E PARAMETROS FISICO-QUIMICOS
Bacia do Rio Atoya, Chinandega, Nicarágua. I amostragem: Julho-Agosto de 1993

PONTOS	pp-DDE	pp-DDD	pp-DDT	TOXAFENO	ALDRIM	ENDRIM	DIELDRIM	LINDANO	β-ENDOSSULFAN
01	--	--	--	--	--	--	--	--	--
04	--	--	--	--	--	--	--	--	--
05	1,30	--	--	--	--	2,50	--	--	--
06*	--	--	2,60	--	--	3,40	--	--	--
07*	--	--	--	1472,80	--	--	--	--	--
08	--	--	--	--	--	--	--	--	--
09	2,45	--	--	332,00	--	--	--	14,20	--
10	--	--	--	--	--	--	--	--	--
13	--	--	--	165,40	--	4,00	2,80	--	--
14*	--	--	--	--	9,20	9,00	--	--	--
15*	--	7,65	--	224,20	--	--	--	--	8,80
16	4,00	--	--	124,60	--	--	--	--	1,40
17	4,20	5,30	4,20	< LD	--	1,70	--	3,00	--
18	--	2,00	8,00	149,00	--	1,65	--	--	--
19	--	4,30	--	--	--	9,00	--	--	--
20*	--	--	--	185,80	--	--	--	--	--
21	--	--	--	242,20	--	--	--	19,00	--
22	46,40	--	26,80	162,00	--	--	--	5,90	--
23	--	8,30	--	321,00	--	--	--	--	--
24	7,80	24,55	8,00	121,00	< LD	7,90	--	--	--
25	4,90	7,40	--	63,20	--	--	--	--	--
26*	--	--	--	--	--	--	--	--	--
27*	--	--	--	--	--	--	--	--	--
28*	--	--	--	--	--	--	--	--	--
29*	--	--	--	--	--	--	--	--	--
30*	--	--	--	--	--	--	--	--	--
31*	--	--	--	--	--	--	--	--	--
32*	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Pontos	Temperatura ^{mm} (°C)	pH ^{mm} pH	Turbidez (UNT)	Condutividade Elétrica (µS/cm)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	Alcalinidade Total (ppm de CaCO ₃)	Dureza Total (ppm de CaCO ₃)
01*	27,5	5,93	+	+	+	+	+	+	+
04*	27,6	6,19	+	+	+	+	+	+	+
05	27,0	6,58	7,26	140,00	552,00	4,20	+	312,00	244,50
06*	29,2	6,50	+	+	+	+	+	+	+
07*	29,8	6,43	+	+	+	+	+	+	+
08	27,3	6,80	7,16	230,00	353,00	6,40	+	186,90	152,80
09	31,2	6,95	7,31	120,00	286,00	6,00	+	12,30	113,10
10	29,5	6,70	7,37	80,00	411,00	4,00	+	158,00	174,50
13	27,4	5,55	7,87	150,00	483,00	7,00	2,00	40,00	243,00
14*	28,9	6,34	+	+	+	+	+	+	+
15*	29,0	7,08	+	+	+	+	+	+	+
16	28,3	7,25	7,77	130,00	474,00	6,00	1,00	20,00	223,70
17	27,9	6,79	7,78	250,00	392,00	5,80	3,50	+	+
18	33,3	7,38	7,64	240,00	416,00	3,60	10,00	+	+
19	31,6	7,40	7,65	130,00	325,00	6,00	3,00	+	+
20*	30,3	7,52	+	+	+	+	+	+	+
21	28,5	7,00	7,81	120,00	466,00	6,00	2,00	40,00	228,00
22	28,3	5,80	7,51	130,00	386,00	5,80	+	+	189,20
23	30,7	6,38	7,52	230,00	404,00	4,40	9,00	+	149,40
24	31,9	7,57	+	+	+	+	+	+	+
25	28,5	7,63	7,62	130,00	450,00	4,80	2,50	+	179,70
26*	28,2	5,97	+	+	+	+	+	+	+
27*	28,1	6,70	+	+	+	+	+	+	+
28*	28,6	6,23	+	+	+	+	+	+	+
29*	28,9	6,18	+	+	+	+	+	+	+
30*	32,0	6,22	+	+	+	+	+	+	+
31*	26,9	6,90	+	+	+	+	+	+	+
32*	+	+	+	+	+	+	+	+	+

-- Não detectado * água de poço + Sem determinar

TABLA 27. ORGANOCOLORADOS EM SEDIMENTOS DE RIO (ng/g)
Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. América Central. I amostragem: Julho-Agosto 93

PONTO	pp-DDE	pp-DDD	pp-DDT	TOXAFENO	ALDRIM	ENDRIM	DIELDRIM	LINDANO	α -ENDOSSULFAN	β -ENDOSSULFAN	HEPTACLOR
05-I	197,80	62,10	15,45	—	17,60	—	—	—	16,45	—	—
05-II	< LD	7,40	6,70	129,20	—	5,50	—	—	—	9,20	—
08-I	334,70	228,20	94,50	991,70	—	—	—	—	—	—	—
08-II	2,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
09-I	4,90	1,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9-II	1,40	—	—	—	2,50	—	—	—	—	2,60	—
10-I	9,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10-II	10,20	—	—	—	< LD	—	—	—	—	—	—
13-I	386,80	60,60	71,50	—	—	—	—	—	—	—	—
13-II	2,80	< LD	< LD	—	—	—	—	—	—	—	—
16-I	450,10	160,70	95,50	1020,00	—	—	—	—	—	—	—
16-II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17-I	4,40	—	< LD	156,00	1,40	14,20	12,50	—	—	—	< LD
17-II	2,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18-I	3,30	< LD	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18-II	3,30	< LD	3,30	—	—	—	—	—	—	—	—
19-I	9,70	—	6,60	771,00	—	—	—	—	—	—	—
19-II	1,80	< LD	< LD	—	1,10	—	—	—	—	—	—
21-I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21-II	6,80	—	10,90	213,90	—	—	—	—	—	—	—
22-I	5,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22-II	2,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23-I	—	—	—	91,00	—	—	—	—	—	—	—
23-II	1,30	—	—	—	< LD	—	—	—	1,80	2,35	—
24-I	3,40	2,45	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24-II	54,10	25,80	18,10	342,60	—	—	—	—	5,80	3,90	—
25-I	326,70	55,50	8,0	282,50	—	—	—	1,40	—	—	—
25-II	98,50	—	5,90	—	—	—	—	—	1,00	—	—

— Não detetados

Heptaclor Epóxido; Isômeros do BHC; Não se detetaram

<LD: Menor do que o limite de detecção

TABELA 28. PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS EM ÁGUA (ng/L).
Bacia do Rio Ataya. Chinandega, Nicarágua. I e II amostragens, 1993

PONTO	MOCAP	NALED	M-PARATHION	MALATHION	E-PARATHION	FENTION	DISISTON	GUTHION	ETION	EDIFENFOS	COUMAFOS	ZOLONE
01-I	-	-	4,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
01-II	< LD	-	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
05-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
05-II	-	33,40	-	< LD	-	-	-	-	< LD	-	-	-
06*-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06*-II	-	-	-	-	-	-	38,90	-	-	-	-	-
07*-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
07*-II	-	-	-	-	-	6,50	< LD	-	-	-	-	-
08*-I	-	-	-	-	< LD	-	-	-	-	-	-	-
08*-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
09-I	-	264,40	-	-	-	-	-	< LD	-	-	-	-
09-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10-I	-	-	-	-	-	-	-	-	74,30	< LD	< LD	-
10-II	-	-	-	-	-	-	-	-	< LD	< LD	18,75	-
11-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13-II	-	-	-	-	20,15	-	-	-	-	-	-	-
14-I	-	-	-	-	15,60	-	-	-	< LD	-	-	-
14-II	-	-	-	-	-	-	-	-	< LD	-	-	-
15-I	-	-	52,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18-II	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21-II	-	-	-	-	355,20	-	-	-	-	-	-	-
22-I	-	-	-	49,10	-	-	-	-	-	-	-	-
22-II	-	241,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23-I	-	-	-	346,80	-	-	-	-	-	-	-	-
23-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26*-I	-	-	15,00	-	-	-	-	-	-	-	-	58,75
26*-II	9,90	-	-	-	99,80	-	-	-	36,00	-	-	-
27*-I	-	-	-	-	< LD	-	-	-	-	-	-	-
27*-II	-	-	-	-	< LD	-	-	-	-	-	-	-
28*-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28*-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29*-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29*-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30*-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30*-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31*-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31*-II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* água de poço

Forate; Tertufos; Clorfenvinfos; DEF e Paratim: Não detectados

<LD: menor que o limite de detecção

TABELA 29. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ÁGUA (ng/L) E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS
Bacia do Rio Atoya, Chinandega, Nicarágua. II amostragem: Novembro-Dezembro de 1993

PONTOS	pp-DDE	pp-DDD	pp-DDT	TOXAFENO	ALDRIM	ENDRIM	DIELDRIM	LINDANO	α-BHC	β-ENDOSSULFAN	HEPTACLOR
01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
05	8,10	--	1,90	40,00	--	--	--	--	--	--	--
06*	1,10	--	--	13,00	0,40	--	0,85	--	--	--	--
07*	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
08	11,60	--	--	453,00	--	--	--	--	--	--	--
09	2,90	--	--	73,00	--	--	--	--	--	2,10	4,00
10	5,80	10,10	--	332,00	--	6,70	--	--	--	--	--
13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
14*	--	0,90	--	115,00	1,80	6,50	8,50	--	--	--	--
15*	4,10	--	--	187,80	--	--	--	--	--	--	--
16	8,30	9,50	--	255,00	--	--	--	--	2,30	--	--
17	6,90	12,10	4,25	200,00	3,50	--	5,65	--	0,70	--	--
18	3,30	5,85	--	49,90	1,20	3,00	--	2,90	--	--	--
19	7,30	7,40	--	93,90	1,30	6,80	--	--	--	--	--
20*	0,50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
21	6,10	16,20	--	200,00	--	--	--	--	--	--	--
22	8,80	--	12,75	242,35	--	13,00	10,10	--	--	3,30	--
23	3,30	8,30	--	149,40	2,80	9,80	--	3,75	--	--	--
24	--	--	--	170,50	--	7,10	--	--	--	--	--
25	14,50	--	--	127,90	3,30	5,30	--	--	--	--	--
26*	0,70	--	--	16,00	--	--	--	--	--	--	--
27*	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
28*	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
29*	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
30*	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
31*	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
32*	--	--	--	149,00	--	--	--	--	--	--	--

Pontos	Temperatura*	pH**	pH	Turbidez	Condutividade e Elétrica	Oxigênio Dissolvido	DBO ₅	DQO	Alcalinidade Total	Dureza Total
	(°C)			(UNT)	(μS/cm)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(ppm de CaCO ₃)	(ppm de CaCO ₃)
01*	29,2	5,95	+	+	+	+	+	+	+	+
04*	29,6	7,00	+	+	+	+	+	+	+	+
05	26,8	6,80	7,68	90,00	525,00	4,00	4,00	18,80	163,60	249,00
06*	29,5	7,22	+	+	+	+	+	+	+	+
07*	30,4	8,24	+	+	+	+	+	+	+	+
08	26,3	7,03	7,66	90,00	348,00	5,00	3,50	18,80	201,70	161,20
09	32,5	7,22	7,85	75,00	380,00	6,20	3,50	18,80	134,00	120,50
10	27,9	7,33	7,69	95,00	341,00	5,40	3,00	18,80	142,40	147,40
13	28,6	6,96	7,80	90,00	408,00	5,80	1,75	20,00	242,00	219,10
14*	28,7	5,83	+	+	+	+	+	+	+	+
15*	28,6	7,84	+	+	+	+	+	+	+	+
16	28,3	7,44	7,75	90,00	454,00	4,40	3,00	20,00	213,20	202,10
17	26,7	6,81	7,75	100,00	371,00	5,80	2,250	40,00	158,40	164,70
18	32,2	6,77	7,48	120,00	375,00	3,40	15,00	58,80	118,70	127,00
19	28,0	5,99	7,79	100,00	320,00	7,00	7,00	19,80	143,20	126,90
20*	27,5	5,91	+	+	+	+	+	+	+	+
21	27,1	7,29	7,80	100,00	452,00	5,40	2,85	40,00	220,90	137,60
22	28,2	7,53	7,90	85,00	345,00	4,50	18,80	+	177,80	214,00
23	28,2	6,82	7,55	150,00	366,00	4,00	11,50	+	148,70	148,25
24	29,0	6,91	+	+	+	+	+	+	+	+
25	27,9	6,56	7,89	100,00	442,00	4,40	7,70	37,70	102,15	184,10
26*	28,9	6,18	+	+	+	+	+	+	+	+
27*	28,1	6,83	+	+	+	+	+	+	+	+
28*	29,5	6,98	+	+	+	+	+	+	+	+
29*	28,2	6,02	+	+	+	+	+	+	+	+
30*	30,3	6,74	+	+	+	+	+	+	+	+
31*	28,7	7,00	+	+	+	+	+	+	+	+
32*	29,7	7,35	+	+	+	+	+	+	+	+

* Água de poço

** Dato de campo

-- Não determinado

+ Sem determinar

TABELA 30 TOXAFENO EM ÁGUAS DO RIO ATOYA (ng/L) E PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.
Bacia do rio Atoya. Chinandega, Maio de 1993

Pontos	09	12	12.1	22.1
Toxafeno	465,00	305,00	264,00	875,00
Temperatura	28,80	26,00	25,80	26,30
pH*	6,58	4,90	6,99	6,50
Turbidez	200,00	520,00	250,00	410,00
Conductividade	271,00	147,00	141,00	200,00
pH	7,31	6,67	6,68	7,01
Oxig.Dissolvido	--	7,96	7,36	7,57
DBO ₅	4,90	4,40	4,90	4,90
DQO	19,80	19,80	19,80	19,80

* Determinado em campo ; -- Não determinado

Cálculos iniciais de recuperação de resíduos em sedimentos resultaram com percentagens do 22% na primeira amostragem e 64% na segunda. Vale notar que o 50% dos pontos amostrados, as recuperações alcanzaram até 80 e 110%.

Em amostras de água, os promedios de recuperação alcanzados, foram até do 70%. Para resíduos de toxafeno, em particular, a percentagem da recuperação em uma amostra por triplicado, o valor da recuperação foi o 108%. As baixas recuperações se devem a perda de resíduos na coluna durante a limpeza dos extractos. Cálculos posteriores determinaram a necessidade de maior eluição, com a adição de 45 ml de n-Hexano em vez de 20 ml. Desta vez as recuperações atingiram percentagens entre 69 e 136% (Tabela 31)

4.2.3 Distribuição dos resíduos de pesticidas na bacia.

A dinâmica da distribuição da concentração dos resíduos, em quanto à distribuição na área de estudo, com tudo e não ser muito evidente, é possível visualizar algumas tendências gerais.

Em águas o DDD se concentra do sul para o centro; o DDE encontrado na parte média do rio Atoya se distribui por toda a área, acompanhado pelo toxafeno com um distribuição semelhante, detectado na parte média e alta do rio Atoya se concentra no centro da área. A concentração de endrim em águas de rios varia de sul para o centro; em água de poço a tendência é ao oeste da bacia.

TABELA 31. PERCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DE ORGANOCLORADOS EM SEDIMENTOS
 Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. 1993

PESTICIDAS	CONCENTRAÇÃO DO AGREGADO	AGREGADO 1 (%)	AGREGADO 2 (%)	AGREGADO 3 (%)	MEDIA (%)	D. PADRAO (%)	C. VARIAÇÃO (%)
HCB*	20	93,0	86,9	92,7	90,87	3,44	11,82
α-BHC	20	85,6	82,0	92,4	86,67	5,28	27,89
β-BHC	20	83,3	86,6	98,7	91,20	6,55	42,91
LINDANO	20	86,7	84,9	95,7	89,10	5,79	33,48
α-BHC	20	89,0	87,8	99,4	92,07	6,38	40,69
HEPTACLOR	20	84,0	77,8	74,2	78,67	4,96	24,57
ALDRIM	20	101,0	74,5	69,3	81,60	17	289,03
HEPTACLOR	20	143,0	68,7	68,5	93,40	42,95	1845,13
EPOXIDO							
α-ENDOSSULFAN	10	102,7	103,0	116,6	107,43	7,94	63,04
DIELDRIN	20	129,0	106,8	98,1	111,30	15,93	253,89
PP-DDE	20	77,7	79,6	92,6	83,30	8,11	65,77
ENDRIM	20	133,0	118,4	157,0	136,13	19,49	379,85
β-ENDOSSULFAN	10	—	—	—	—	—	—
PP-DDD	20	98,8	101,1	116,0	105,30	9,34	87,19
PP-DDT	20	123,2	121,6	122,0	122,27	0,83	0,69
TOXAFENO	200	165,0	123,0	92,0	92,00	29,02	842,33

-- Não determinado Amostra de sedimento S-17 (Triplicada) Fração analisada: 600 µm Quantidade de amostra: 10 gramas * Padrao Interno

O etil-paratiom se concentra no centro da bacia, porém em pontos diferentes dos rios Atoya e Sasama. Nos sedimentos a distribuição do DDT mostra uma tendência de movimento de norte para o sul; os resíduos de toxafeno se movem também nesse sentido.

Esta tendência geral da distribuição dos resíduos dentro da área de norte para o sul é lógica consequência da direção de drenagem natural do sistema fluvial que vai nesse sentido. Este comportamento é, entretanto, apenas válido por quanto o volume de dados e portanto a densidade da distribuição das concentrações dos resíduos é pouca. Amostragens mais detalhadas e localizadas ao longo dos rios permitiram melhores conclusões.

4.2.4 Granulometria, matéria orgânica e pesticidas em sedimentos

O objetivo foi tentar encontrar as relações existentes entre as percentagens de concentração de resíduos de pesticidas com o tipo de granulometria e o conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos.

Os resultados mostraram que as maiores concentrações foram determinados nos sedimentos mas argilosos e mesmo arenosos porém finos, especialmente aquelas amostras colectadas em pontos onde a vazão do rio é pouca, águas quase estagnadas contendo folhas e galhos de árvores em decomposição, canais sinuosos dos cursos d'água (05, 16) e com maiores teores de matéria orgânica. Os pesticidas com as maiores concentrações foram o DDT e seus metabolitos o DDD e DDE, além do toxafeno.

4.3. HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO ATOYA

Os parâmetros que caracterizam os aspectos físico-químicos da água, são indicadores das suas condições físicas, quantidade, estado e condição da matéria orgânica, mostrando relações entre sim.

Os resultados das determinações destes parâmetros em águas dos rios da bacia para as duas amostragem, mostraram comportamento bastante semelhante, com algumas variações pontuais. As maiores variações foram no pH e na turbidez, ésta última mais

elevada na primeira amostragem. O comportamento dos parâmetros hidroquímicos se mostram graficamente na Figura 9.

4.3.1 Temperatura

A maior influência que recebem as águas superficiais se deve à temperatura do ar. As variações da temperatura a sua vez, agem sobre o comportamento dos organismos aquáticos, a taxa de descomposição da matéria orgânica e acelera os processos que nela acontecem (NEGULESCU, 1985).

As temperaturas medidas em ambas amostragem mostraram mínimos e máximos de 26,3 e 33°C e promédios de 28°C, sendo mas elevadas na segunda amostragens. As temperaturas medidas em águas de poços (28,9°C), são um pouco mais altas do que as de rio (27,7°C). Os altas temperaturas medidas em águas de rios foram determinadas em pontos onde a vegetação é esparsa o ausente e a espessura da capa d'água é mínima; em águas de poços coincide com poços manuais com profundidade no maior dos 15 metros, sobretudo localizados em terrenos agrícolas.

4.3.2 pH

O pH das águas naturais é influenciado pela litologia dos terrenos que drena e varia entre 7,2 e 7,6. Em águas calcáreas o pH é muito alto, mais em águas não-calcáreas é menor de 7 ou 6, como ocorre em áreas vulcânicas onde é acidificado pelo ácido sulfúrico (RODIER, 1981).

Os valores do pH determinados em água da primeira amostragem as caracteriza como ácidas (6,6); o pH medido na segunda amostragem, as determina como levemente básicas (7,30). Os mínimos e máximos do pH variam entre 5.5 e 7.53, respectivamente. O pH das águas de rio (7,30), e maior do que as águas de poço (6,7). As influências locais podem ser devidas as precipitações de Maio e a ser solos vulcânicos, e as águas dos rios ter sido poluídas por madeiras, curtumes, rejeitos domésticos da cidade (IRENA, 1985).

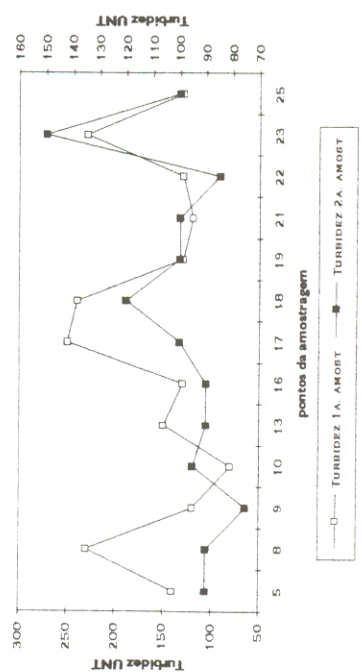
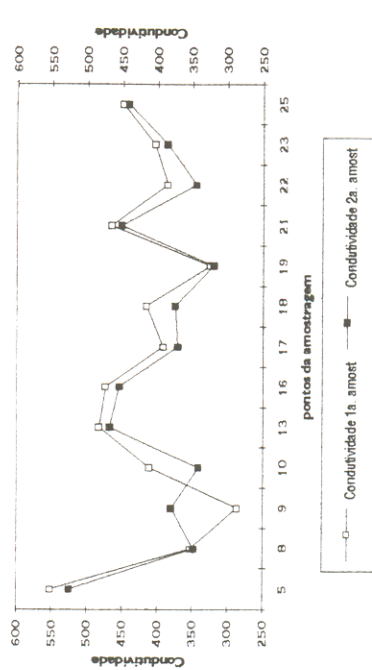
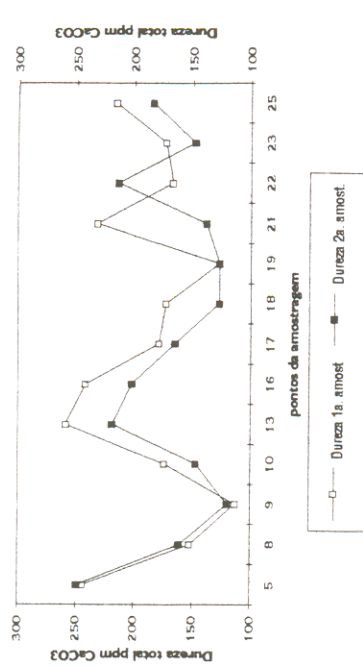
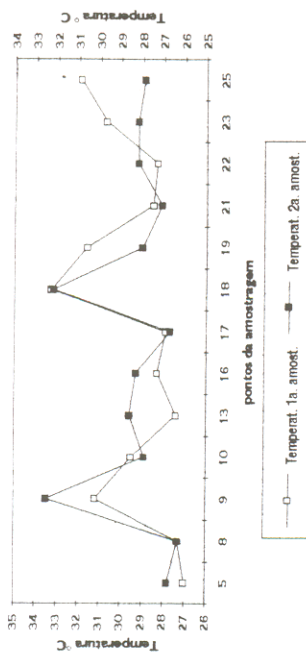
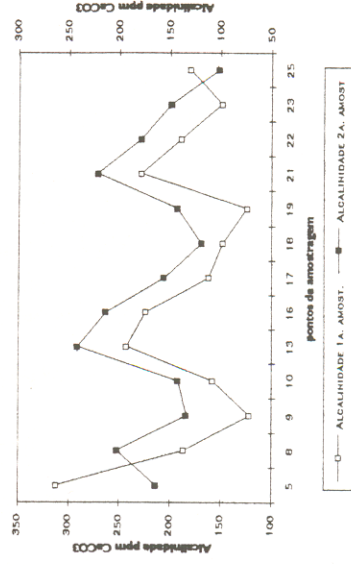
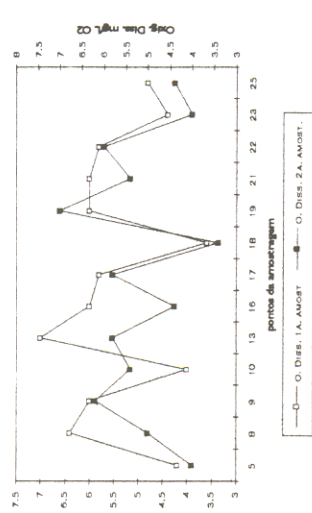
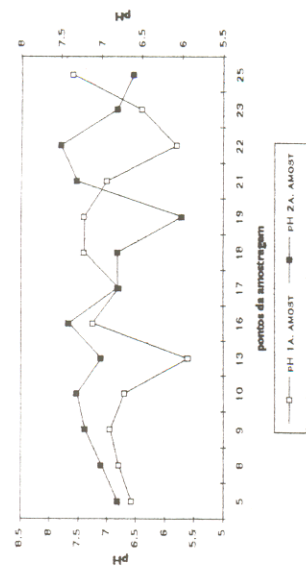


Figura 9. Parâmetros físico-químicos das águas de rios 1a. e 2a. amostragens. Bacia do rio Atoya, Chinandega, 1993

O pH da água para consumo humano deve estar entre 6,5-8,5 (OMS, 1981); as determinadas em campo estão dentro do padrão. As determinadas no laboratório, com tudo mais elevadas, quizás por liberação de gás carbónico durante a análise estão também dentro dos padrões.

4.3.3 Turbidez

A quantidade de partículas em suspensão em águas define a turbidez, que em águas da primeira amostragem foi maior. Os dados tabelados confirmam estas observações que apresentam na primeira amostragem, valores promédios de 160 UNT a respeito da segunda amostragem com 98 UNT, e coincidem com pontos onde as maiores concentrações de resíduos foram determinadas.

Estas diferenças podem ser devidas ao aumento das precipitações no final do mes de Maio, facilitando a lavagem dos solos agrícolas as águas dos rios.

A OMS (1981), estabelece limite permisíveis e desejáveis de 5 a 25 UNT para águas de uso doméstico. Os resultados obtidos em ambas amostragens são claramente superiores.

4.3.4 Condutividade Elétrica

Este parâmetro que é afetado pela temperatura da água em uma proporção de 2%/°C e pelo conteúdo e tipo de íons dissolvidos, é também uma medida do grau de mineralização da água (RODIER, 1981). Os valores da condutividade determinados nas amostragens não apresentam diferenças significativas.

O promédio da primeira amostragem, de 415 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e ligeiramente superior ao promédio de 399 $\mu\text{S}/\text{cm}$ da segunda amostragem. Estes valores promédios podem ter sido influenciados pelas condições ambientais como temperatura, as precipitações de Maio que influíram sobre a turbidez.

4.3.5 Oxigênio Dissolvido (OD)

A solubilidade do oxigênio se deve principalmente à temperatura, pressão atmosférica e a salinidade; a origem da água, também é mais outro fator determinante na sua concentração.

Suas variações podem ser devidas a aumento da temperatura, mas também à presença de vegetais, matéria orgânica oxidável e gérmes aeróbios (RODIER, 1981).

Em águas doces o valor do oxigênio dissolvido é de 1-2 mg/L de O_2 e valores menores do que 8,22 correspondem a águas insaturadas (NEGULESCU, 1985). Este seria o caso das águas de rio da bacia do rio Atoya, com valores do oxigênio dissolvido na segunda amostragem de 5,40 mg/L de O_2 e de 5,32 O_2 a respeito da primeira amostragem.

4.3.6 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5)

A DBO é mais uma característica da água e um indicador das condições do meio, mais não um elemento absoluto na determinação da qualidade da água e sua importância como indicador de contaminação é menor (BRANCO, 1978).

A DBO_5 foi determinada parcialmente na primeira amostragem (1,8 mg/L), já que houve problemas no laboratório. As determinações totais da segunda amostragem deram promédios de 5,8 mg/L de O_2 .

De modo geral, algo mais de 50% dos dados estão dentro dos padrões considerados pela OMS (1981), de 6 mg/L de O_2 .

4.3.7 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO com 20 e 40 mg/L, só foi determinado em 3 dos pontos amostrados da primeira amostragem. Os resultados da segunda amostragem foram semelhantes, a exceção do ponto 18 com 56,6 mg/L de O_2 . Seu promédio é 19,5 mg/L, várias vezes maior do que a DBO_5 .

A OMS (1981), determina valores limites da DQO para águas de captação para consumo humano de 10 mg/L. Os dados obtidos estão 100% acima do padrão, 4 a 6 vezes superiores.

4.3.8 Alcalinidade total

A alcalinidade é devida a íons de CO_3^{2-} e HCO_3^- . As determinações de ambas amostragens mostram um mesmo comportamento, com alcalinidades promédios ligeiramente superiores na primeira amostragem (172,3), respeito à segunda amostragem (166,9). Os resultados mostram mínimos e máximos variando entre 102,0 e 312 ppm de CaCO_3 .

As diferenças encontradas nos valores de alcalinidade determinados nas amostragens, são de caracter pontual.

4.3.9 Dureza total

As principal causa da dureza da água são os íons de Ca^{++} e Mg^{++} . As determinações da dureza em águas dos rios para ambas amostragens, como no caso da alcalinidade, apresentam um comportamento similar.

Os promedios estimados de dureza variam entre 188,9 e 169,4 ppm de CaCO_3 , para a primeira e segunda amostragens respectivamente. Seus valores mínimos e máximos de 113,14 e 248,95 as caracterizariam, segundo Durfor & Beaker (1974), apud HEM (1970), como duras a muito duras.

4.4 PROCESAMENTO DA INFORMAÇÃO

O tratamento da informação esteve orientada na determinação da média da concentração dos resíduos de pesticidas para amostras duplicadas de águas e sedimentos; a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação também foram estimadas para calcular as percentagens de recuperação em águas e sedimentos e para determinar os limites de detecção do método analítico em amostras de água e sedimentos.

Para a construção dos mapas de distribuição da concentração de resíduos de pesticidas detectados, se usou o método geoestatístico de estimação do **Krigagem**. Este método usa as informações dos pontos vizinhos e considera não só o valor determinados dos teores, mas também a sua posição espacial relativa na área de amostragem. A krigagem é um processo livre de erros sistemáticos sendo aplicado em dados ambientais.

No tratamento dos resultados dos parâmetros hidroquímicos das águas de rios de para 13 pontos, de um total de 32 pontos de amostragem foram realizados primeiramente uma análise do seu grau de correlação entre os resultados dos distintos parâmetros hidroquímicos para as duas amostragem.

Este determinou que a sua correlação simple é em geral baixa (menor que 50%), porém graus de correlação moderados a altos (60% - 90%), ocorrem entre a condutividade com a alcalinidade e a dureza total. O maior grau de correlação foi determinado para resultados determinados para a primeira amostragem.

Um sumário estatístico (**summary statistics**), procedimento usado para encontrar o centro, a dispersão y forma dos dados quando se analisam variáveis quantitativas y uma análise por dos vias (**two-samples analysis**), para os dados das duas amostragens também foi feito com objetivo de estimar e testar os promédios e as varianzas das amostras independentes.

O teste da hipótese nula (**null test**) significa que não existe nenhuma diferença entre os parâmetros determinados, assim sendo que a condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, demanda biológica de oxigênio, alcalinidade e dureza total não rejeitaram esta hipótese. Isto significa que os anteriores parâmetros podem ser correlacionáveis com os dados das concentrações de resíduos de pesticidas.

A hipótese nula significa que não existe diferença entre a proporção hipotética e a encontrada na população da amostra (SNEDECOR & COCHRAN, 1981).

O método estatístico empregado para determinar as possíveis relações entre características físicas e químicas das águas de rio com as concentrações de pesticidas foi a Análise Multivariada Lineal, que considera as variáveis relacionadas ao azar e de modo simultânea e com igual grau de importância.

A correlação identifica combinações lineais das variáveis em um primeiro conjunto que são altamente correlacionáveis para combinações lineais do segundo conjunto. São as **correlações canônicas**, a qual assume que os dados estão desenhados para uma população que é multivariada normal (MANLY, 1987); (STATGRAPHICS PLUS, 1992).

Considerando aos parâmetros hidroquímicos das águas dos rios como variáveis independentes e as concentração de pesticidas como variáveis dependentes. A correlação canônica entre cada parâmetros e cada uma das concentração de pesticida, não mostraram resultados relevantes para as duas amostragens, sendo muito baixas, menores do que 50% ainda que com níveis de significância maiores do que 80%.

Quando os parâmetros hidroquímicos se correlacionam de forma agrupada contra a concentração de cada resíduo de pesticida os resultados são muito variados para primeira e segunda amostragem, de baixos a moderados (30% a 90%) e com percentagens de correlação altos, porém com níveis de significância muito baixos para a segunda amostragem. Os resultados das correlações se mostram na tabela 32.

TABELA 32. CORRELAÇÕES CANONICAS PARÂMETROS HIDROQUÍMICOS* E CONCENTRAÇÃO (%).
1ª e 2ª Amostragens. Bacia do rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. 1993.

	Correlação Canônica	Nível de Significância
DDE-1ª	0,2669	0,9556
DDD-1ª	0,7137	0,1706
TOXAFENO-1ª	0,5034	0,6215
ENDRIM-1ª	0,4194	0,7873
DDE-2ª	0,4762	0,8228
DDD-2ª	0,6037	0,5707
TOXAFENO-2ª	0,9167	0,0081
ENDRIM-2ª	0,7830	0,1524

1. Níveis de significância maiores que 0,5 são significativas

5 CONCLUSÕES

1 - O 60% do total dos pontos amostrados na área da Bacia estão contaminados com ao menos um tipo de tóxico, resíduos de toxafeno e DDE são os mais salientes, as concentrações dos pesticidas determinados variam pouco entre uma e outra amostragem, sendo mais elevadas aquelas da primeira amostragem.

A lixiviação do solo agrícola pelo escoamento superficial das águas meteóricas logo das precipitações poderiam ter aumentado as concentrações na água do rio e no sedimento, devido a material particulado nas águas. As variações dos valores das concentrações de DDT, seus metabolitos e do toxafeno se mostram na Figura 10.

2 - Entre os resíduos de pesticidas, organoclorados como DDT e seus metabolitos, o DDD e DDE, além do toxafeno, foram os mais detectados na água e sedimento em concentrações menores que os limites de detecção até notadamente elevadas. Outros organoclorados detectados são endrim, aldrim, dieldrim e lindano.

Os pesticidas organofosforados não são frequentes devido a sua relativa fácil degradação, embora alguns compostos se encontraram em concentrações elevadas. Resíduos de etiom, metil-paratiom e etil-paratiom foram os mais detectados.

3 - A água de poços localizados na área rural apresentam contaminação de toxafeno, endrim, aldrim, dieldrim e pp-DDD, La Reforma (14), Santa Daniela (15), El Delirio (20), Cerro Zopilote (6).

A água de poços das que abastecem as cidades de Chinandega, El Viejo e Corinto, não apresentaram nenhuma contaminação. Os poços da área rural, a diferença dos primeiros são pouco profundos atingem o aquífero mas superficial a profundidades próximas aos 100 metros. A execução foi uma amostra de água do poço de abastecimento particular da Colonia Santa Ana (32), próxima ao aeroporto agrícola "El Picacho" ou "Germán Pomares O.", com 194 ng/L de toxafeno.

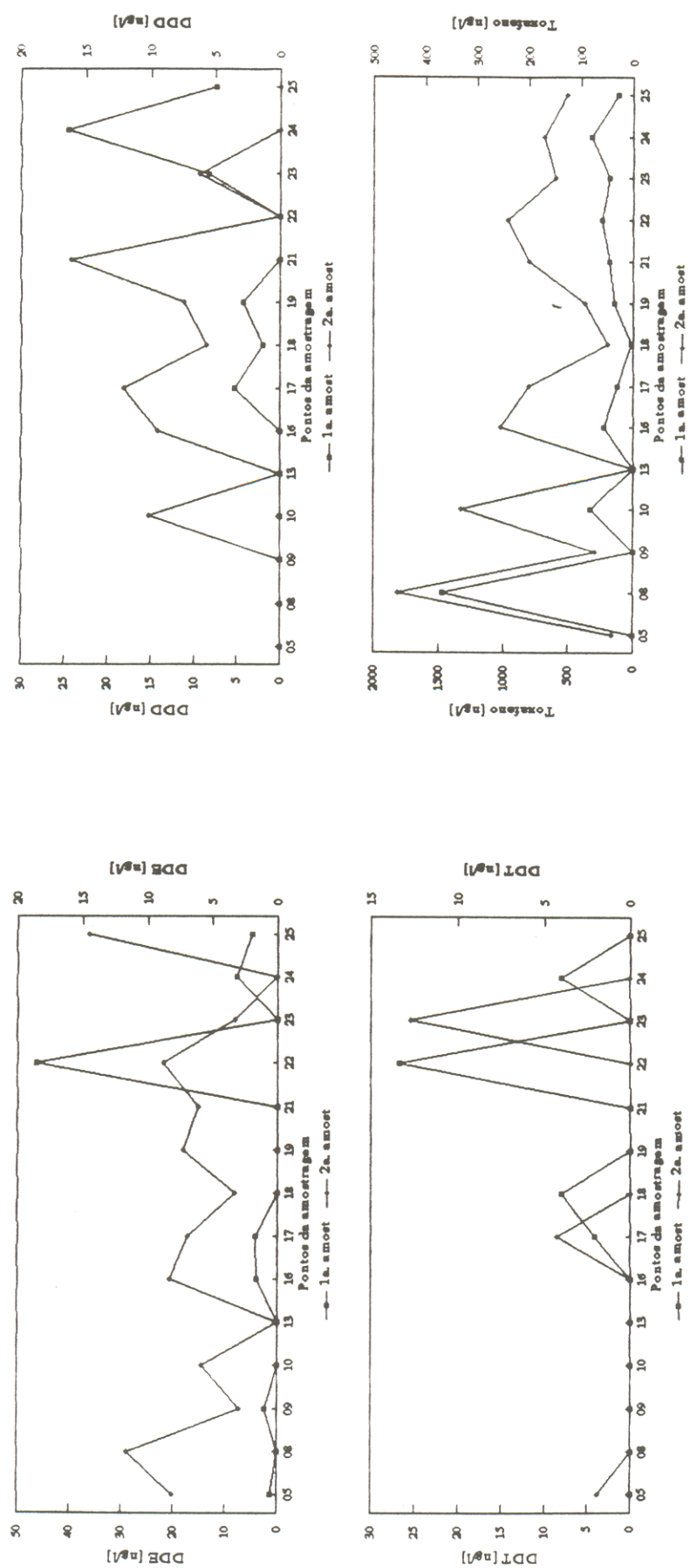


Figura 10. Resíduos de Toxafeno, DDT, DDD e DDE em águas de rios.
1a. e 2a. amostragem. Bacia do Rio Atoya. Chinandega, Nicarágua. 1993

4 - Os sedimentos de rio da bacia são em sua maioria arenosos e constituídos por frações de 600 μm de diâmetro, em geral livres de argilas. Teores menores que 16% de matéria orgânica foram determinados em sedimentos com argilas. Os resíduos de DDT, DDD e o DDE, além do toxafeno foram os mais detectados.

As maiores concentrações se determinaram na primeira amostragem. No concernente a granulometria, as maiores concentrações foram determinadas para as frações menores de 100 e 0,63 μm . A Figura 11 mostra as variações das concentrações dos pesticidas para ambas campanhas de amostragens.

5 - Não foi possível determinar uma relação direta entre a ocorrência e valores de concentração de resíduos de pesticidas na água com as concentrações de pesticidas nos sedimentos de rio.

Amostras de água do rio Sasama (13), não mostraram nenhum resíduo de pesticidas, porém seus sedimentos resultaram com DDT e seus metabolitos. A relação se mostra graficamente nas Figuras 12 e 13.

6 - A Bacia do rio Atoya apresenta variados níveis de contaminação distribuídos em toda a área, e dois setores com o maior grau de poluição podem ser visualizados, segundo sua importância:

Em primeiro lugar, o curso inferior do rio Atoya, na sua união com o rio Sasama e a Estrada Los Millonarios, e em segundo lugar o curso médio a superior do rio Atoya, na confluência de seus tributários Opico e Cuasompa, ao norte da bacia.

A distribuição e dinâmica da concentração dos pesticidas caracterizam os setores de baixo relevo e alagados da confluência dos rios e seus tributários; pela sinuosidade dos canais dos cursos d'água; pela pouca correnteza e vazão dos rios nos lugares de barragens; presença de matéria orgânica e da granulometria e até da mineralogia dos sedimentos.

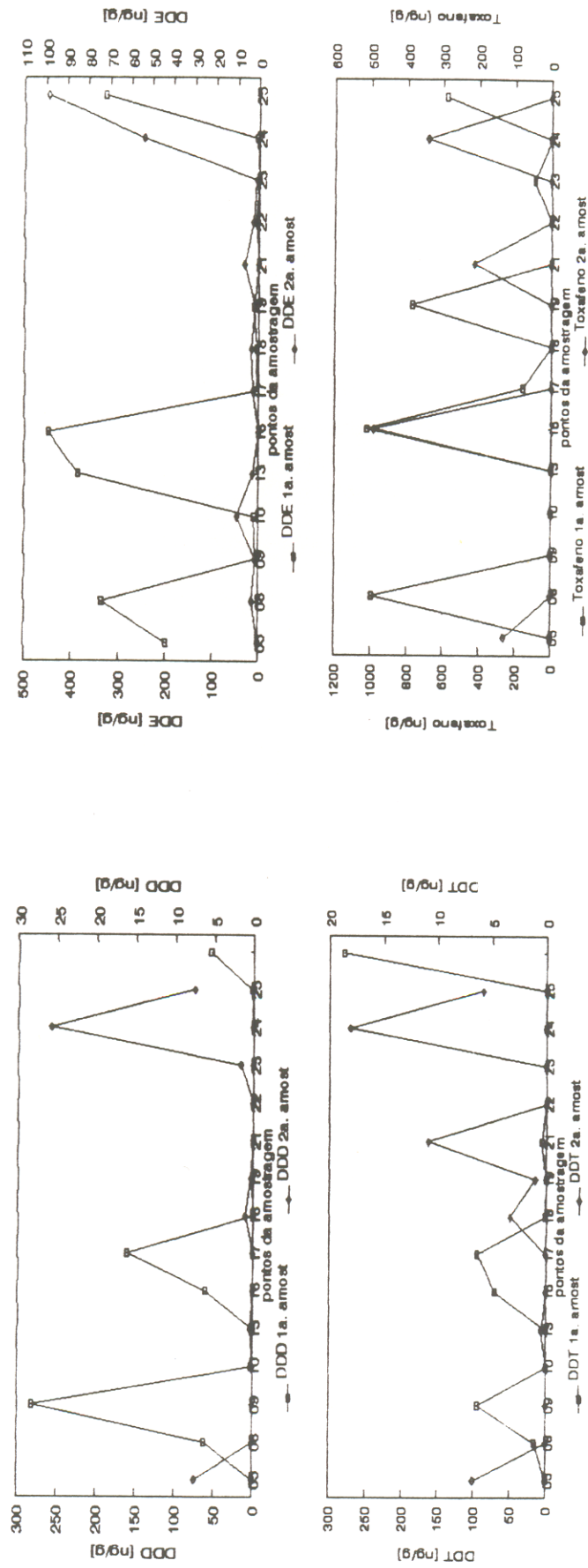


Figura 11. Resíduos de Toxafeno, DDT, DDD e DDE em sedimentos 1a. e 2a. amostragens. Bacia do rio Atoya, Chinandega. 1993

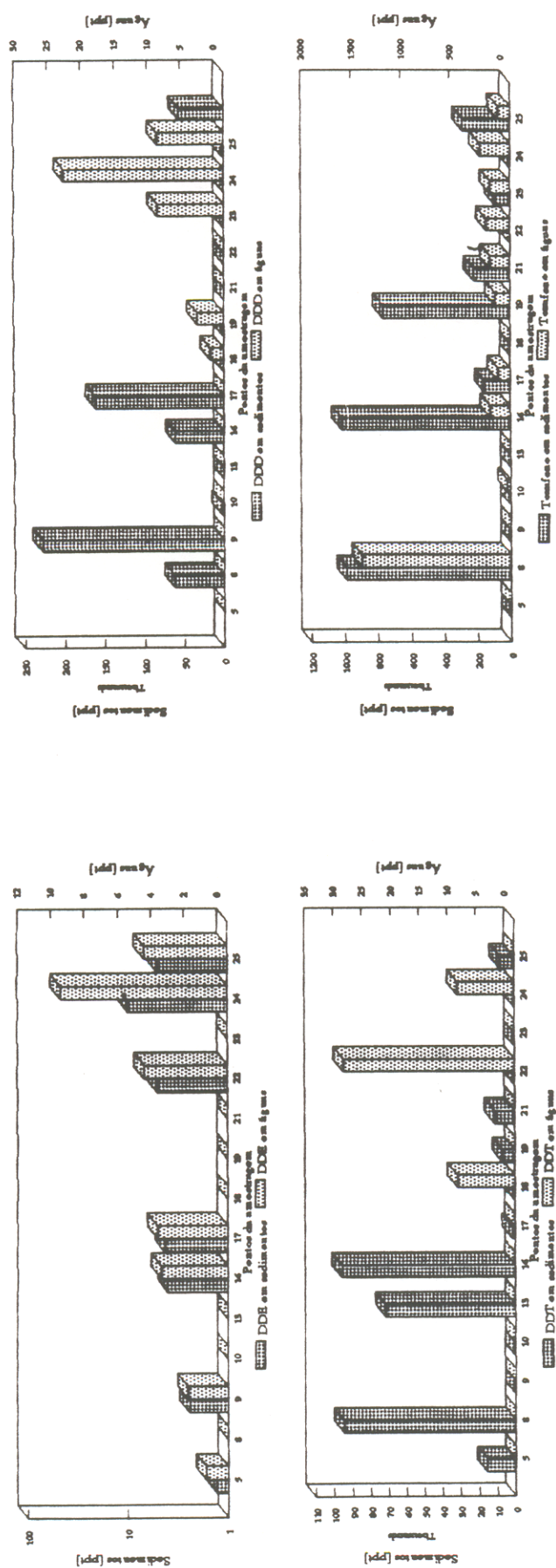


Figura 12. Resíduos de Toxafeno, DDT, DDD e DDE em água e sedimentos.
1a. amostragem. Bacia do rio Atoyac. Chinandega, Nicarágua. 1993

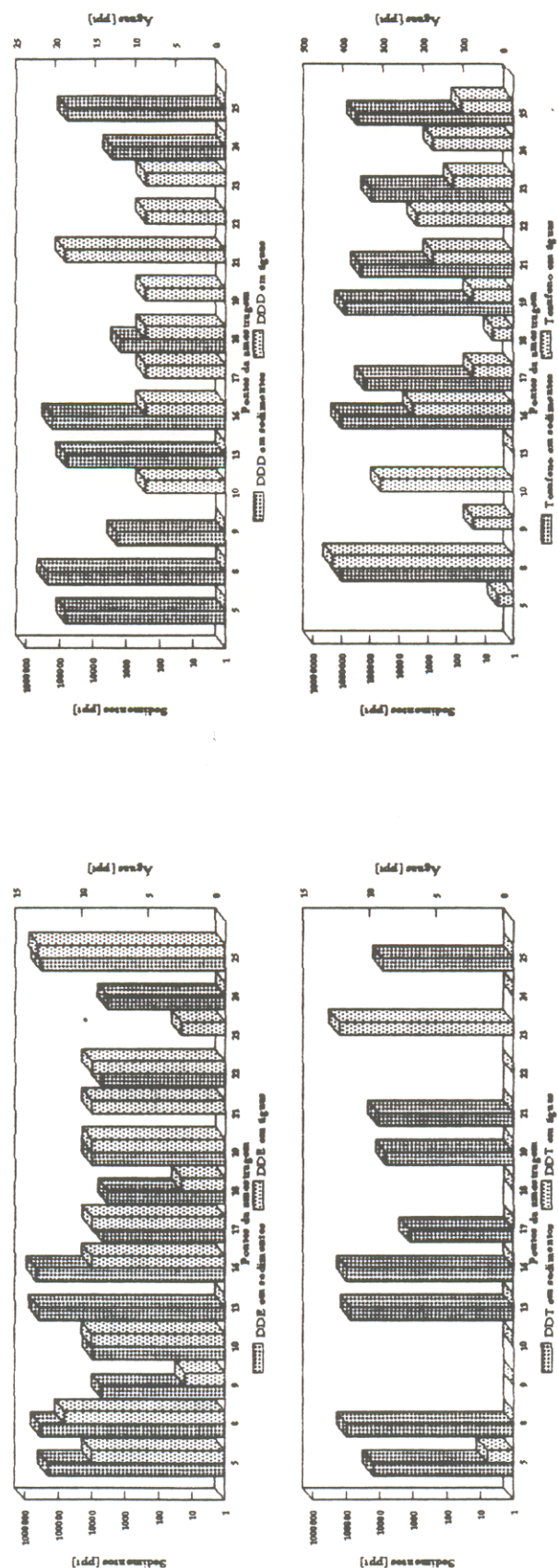


Figura 13. Resíduos de Toxafeno, DDT, DDE e DDE em água e sedimentos
2a. amostragem. Bacia do rio Atoyac, Chinandega, Nicarágua. 1993

A dinâmica dos pesticidas ao respeito da sua concentração na bacia, segundo as variações sazonais, mostra uma tendência no sentido norte-sul, na parte sudoeste da bacia (Anexos 1 a 25). Outros fatores são a história agrícola do setor, a contaminação do solos agrícolas e natureza e tipo de pesticidas usado.

O setor nordeste da área da bacia, localizado no sopê das Colinas Buenavista, a detecção de resíduos de pesticidas é bastante baixa. O fato é devido ao relevo do setor e uso do solo, dirigido a cultura de cana-de-açúcar, milho e a criação de gado; muitos dos tóxicos usados na cana-de-açúcar diferem aos estudados que podem não ser detectados com o equipamento usado e objetivos propostos.

7 - Os parâmetros físico-químicos das águas não apresentam muitas diferenças e os maiores contrastes são entre o pH e a turbidez. É válido observar que a altos valores da turbidez correspondem com baixos valores do pH nas amostragens.

A condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, alcalinidade e dureza total se correlacionam com a concentração de DDT e metabolitos e o toxafeno. A turbidez e o pH em condições chuvosas são correlacionáveis com as concentrações do toxafeno.

8 - A cromatografia de gas é uma técnica adequada na análise de resíduos de pesticidas, ao menos para determinados objetivos. Embora isto seja acertado, a amostragem e a preparação são importantes na obtenção de dados válidos, ao igual que o cálculo da concentração.

O uso neste estudo de cromatógrafos específicos para organoclorados limita os resultados, enquanto aos organofosforados precisam de outro tipo de detectores.

9 - O uso do método geostatístico da Krigagem na construção dos mapas de resíduos é uma maneira de apresentar a sua distribuição espacial mas aproximada dos valores da concentração de cada um dos tóxicos detectados, em uma área geográfica determinada.

Por outro lado o uso do método multivariado e os resultados obtidos, devem ser entendidos como uma tentativa de visualizar as possíveis relações de dependência ou interdependência entre os dois conjuntos de variáveis considerados. Os parâmetros hidroquímicos mais importantes e com os maiores coeficientes de correlação em valor absoluto são a condutividade elétrica, a alcalinidade e a dureza total.

10 - As melhores recuperações se obtiveram na segunda amostragem, ao eluir as amostras com um volume maior de n-Hexano durante o processo de limpeza. Os resultados analíticos aqui apresentados não devem ser considerados como resultados absolutos de contaminação na bacia do rio Atoya mais como referências da problemática atual da contaminação ambiental por resíduos de pesticidas nessa zona agrícola do noroeste da Nicarágua.

5.1 RECOMENDAÇÕES

Considerando que a bacia hidrográfica do rio Atoya é de fundamental importância agrícola, com alta densidade populacional e potencial desenvolvimento industrial de seus recursos marinhos com o andamento de projetos de produção de camarões, a "carcinicultura", em setores próximos e localizados ao norte da área.

O perigo que possam causar as substâncias químicas tóxicas existentes na água difere muito dos contaminantes microbiológicos, sobretudo nos efeitos na saúde da população, após longos períodos de exposição. Além disso, as águas superficiais e subterrâneas estão sendo diminuídas pelas secas prolongadas, de tal maneira que seu consumo pela população rural chega a ser crítica durante a estiagem, obrigando-as a fazer uso de água não adequada para consumo humano.

Em zonas agrícolas onde a aplicação de pesticidas para o controle de pragas é uma prática comum e necessária, valores guias representando valores mínimos de substâncias tóxicas ou de parâmetros físico-químicos que descrevem a qualidade da água para consumo humano ou para diferentes usos são preparadas para estes fins (Tabelas 33, 34, 35, 36).

TABELA 33. PARAMETROS DE QUALIDADE DA AGUA PARA SEU USO EM PECUARIA E AVICULTURA.
FONTE: Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza. Panama, AID, 1986

Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Parâmetros pH	Físico-Químicos 6.0-8.5
Aldrin	1.0	Organofosforados	5.0	Condutividade	4000µOhms/cm
Clordano	0.1	Carbamatos	5.0	Temperatura	18-30 °C
pp-DDT	3.0	Toxafeno	5.0	Dureza	400mg/L de CaCO ₃
Dieldrin	0.1	2,4,D	5.0	DBO5	4.0 mg/L
Endrin	0.1	2,4,5,T	5.0		
Lindano	3.0				

TABELA 34. PARAMETROS DE QUALIDADES DA AGUA PARA AQUACULTURA
FONTE: Centro Agronómico de Investigación y Enseñanza. Panamá, AID, 1986

Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Parâmetros	Físico-Químicos
Aldrin	0.05	Carbamatos	0.0002	pH	6.0-9.0
Clordano	—	Toxafeno	0.03	Oxig. Dissolvido	3.0 mg/L
pp-DDT	0.002	2,4,D	10.0	Temperatura	26-30 °C
Dieldrin	0.003	Rotenona	—	Alcalinidade	20-150 mg/L de O ₂
Heptaclor	0.001	Paraquat	—	Dureza Total	0.0-150 meq
Lindano	0.002	Diquat	—	DBO5	10.0 mg/L
Fosforados	0.0002				

AGUA SALGADA

Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Parâmetros	Físico-Químicos
Aldrin	0.05	Carbamatos	0.0002	pH	7.0-9.0
Clordano	—	Toxafeno	0.03	Oxig. Dissolvido	3.0 mg/L CO ₂
pp-DDT	0.0012	2,4,D	10.0	Temperatura	25-30 °C
Dieldrin	0.009	Rotenona	—	Alcalinidade	0.1-6.0 mg/L de CaCO ₃
Heptaclor	0.008	Paraquat	—	Dureza Total	— meq
Lindano	0.05	Diquat	—	DBO5	10.0 mg/L
Fosforados	0.0002				

— Sem dados

TABELA 35 . VALORES MAXIMOS ACEITAVEIS DE SUSTANCIAS QUIMICAS TOXICAS NOS CORPOS DE AGUA (ng/L)
FONTE: Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza. Panamá, AID, 1986.

Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Substancias Tóxicas	Concentração (µg/L)
Aldrin	0,017	Lindano	0,056
Clordano	0,0003	Metoxicloro	0,035
pp-DDT	0,042	Fosfatos	0,0005
Dieldrin	0,017	Carbamatos	0,005
Endrin	0,0001	Toxafeno	0,005
Heptacloro	0,018	Herbicidas	0,100
Heptacloro Epóxido	—		

TABELA 36 . PARAMETROS DE QUALIDADE DA AGUA PARA IRRIGAÇÃO.
FONTE: Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza. Panamá, AID, 1986

Sustancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Sustancias Tóxicas	Concentração (µg/L)	Parâmetros	Físico-Químicos
Aldrin	1.0	Heptacloro Epóxido	—	Cond. Elétrica	4000 Ohms/cm
Clordano	0.3	Fosforados	5.0	Temperatura	18-30°C
pp-DDT	4.0	Carbamatos	5.0	Dureza	400 mg/L CaCO ₃
Dieldrin	1.0	Herbicidas	1.0	DBO5	5,0 mg/L
Endrin	0.1				

— Sem dados

As águas fluviais mostram teores acima dos valores desejáveis e nos sedimentos são relativamente altas. Não devem ser usadas para beber nem para preparação de alimentos. Possíveis usos deverão ser para irrigação e pecuária. A criação de aves e produção de ovos, atividade pouco comum na área, com tudo as águas não parecem ser apropriadas para tal atividade. O mais seguro recurso de água para uso pessoal e doméstico são os poços manuais, que deverão ser cuidadoso e restringido, devido que alguns dos poços estão contaminados.

Se propõe a realização de monitoramento para entender as condições ambientais atuais e os fenômenos dinâmicos e ecológicos na área (RHODE, 1991), aplicar programas de educação ambiental para a população rural na prevenção e controle do uso e efeitos tóxicos residuais dos pesticidas.

5.1.1 Objetivos

*Estabelecer uma rede de pontos de controle da contaminação para estes poluentes orgânicos a partir dos pontos determinados neste estudo com a finalidade de melhorar estes controles e a dinâmica e o comportamento dos resíduos no ambiente, tendo a conta as condições ambientais presentes durante a amostragem.

*Estabelecer programas de educação ambiental através da radio, televisão e jornais, especialmente comunicação inter-pessoal para explicar sobre tipos e natureza de pesticidas, riscos e perigos mediatos e potenciais pelo uso e manipulação não adequadas, efeitos a longo prazo na saúde humana e animal pela ação residual dos compostos tóxicos.

5.1.2 Metodologia

*Coleta de amostras de água e sedimentos de rios para análise de resíduos (8, 13, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 25), água de poços (2, 7, 14, 15, 27, 28, 29, 32). (Mapa 1, anexos). Análise de resíduos e mineralógicas dos sedimentos em particular frações menores que 250 μm . Analisar resíduos de preferência os organoclorados DDT e metabolitos, Toxafeno, aldrim, endrim, dieldrim e lindano e os organofosforados metil-paratiom e etiom.

*Determinar as propriedades físico-químicas (temperatura, pH, oxigênio dissolvido, demandas bioquímica e química do oxigênio, turbidez, condutividade, alcalinidade e dureza total), e correlacionar com as concentrações detectados.

*Amostrar antes das chuvas e do ciclo agrícola (Fevereiro-Março); durante a canícula (Junho-Julho), e após das chuvas (Novembro-Dezembro e coletar dados sobre os tóxicos aplicados nas atividades agrícolas durante as amostragens.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCIA INTERNACIONAL PARA EL DESARROLLO (AID). 1986. **Propuesta de normas de calidad de águas para distintos usos**. Seminario-Taller sobre normas de calidad de águas. Panamá. Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza. 72p.
- APPEL, J. & BECK, I.Ma. 1990. **Diagnóstico global sobre plaguicidas en Nicaragua y sus efectos a la salud humana y al Medio Ambiente**. Managua, CSUCA. 64p.
- APPEL, J.; BECK, I.Ma.; MATUS, F. de Ma.; GARCIA, T.; GONZÁLEZ, O.; REIDING, J. 1991. **Uso, Manejo y Riesgos asociados a plaguicidas en Nicaragua. Proyecto Regional de Plaguicidas**. Managua, CSUCA. 156p.
- BAILEY, A.; CLARK, H.M.; FERRIS, J.P.; KRAUSE, S. STRONG, R.L. 1978. Pesticides Polychlorinated biphenyls and other chlororganic compounds. In: CHEMISTRY of the enviroment. New York, Academic Press. p.147-185.
- BODAN, O. 1994. Nemagónel líquido maldito. **Barricada**. Managua, 5 de Junio de 1994. p. 1,2,3.
- BRANCO, S.M. 1978. **Hidrobiologia aplicada a Engenharia Sanitaria**. São Paulo, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. 620p.
- CALERO, S., FOMSGAARD, I., LACAYO, M.L., MARTINEZ, V.; RUGAMA, R. 1993. Toxaphene and other organochlorine pesticides in fish and sediment from Lake Xolotlán, Nicaragua. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* (53): 297-305.
- CATASTRO E INVENTARIO DE RECURSOS NATURALES DE NICARÁGUA. 1971. **Levantamientos de suelos de la Región Pacífico de Nicaragua: Génesis y Clasificación de Suelos**. Managua V. 3, Parte 3, 713p.
- CENTRO PARA LA INVESTIGACION EN RECURSOS ACUATICOS (CIRA/UNAN). 1991. **Anotações bibliográficas sobre Toxafeno**. Managua, Laboratorio de Cromatografía. 16p.
- CENTRO PARA LA INVESTIGACION EN RECURSOS ACUATICOS (CIRA/UNAN). 1992. **Metodología para el análisis de residuos de pesticidas em água e sedimentos**. Managua, Laboratório de Cromatografía. 8p
- CENTRO PARA LA INVESTIGACION EN RECURSOS ACUATICOS (CIRA/UNAN). 1993a. **Métodos de cálculos pelo metodo do Estándard Interno en la cuantificación por cromatografía de gas**. Managua, Laboratório de Cromatografía. 10p.

- CENTRO PARA LA INVESTIGACION EN RECURSOS ACUATICOS (CIRA/UNAN). 1993b. **Propuesta de Investigación. Impacto global de los Plaguicidas usados en el cultivo de algodón sobre la Población Humana y los recursos hídricos de la Cuenca Hidrográfica El Viejo-Chinandega.** Managua, 9p.
- CHAU, A.S.Y. & LEE, H-B. 1982. Basic Principles and Pratices on the Analysis of Pesticides In: CHAU, A.S.Y. & AFGHAN. ed. **Analysis of Pesticides in Water. Significance, Principles, Techniqes and Chemistry of Pesticides.** Florida, CRS Press, V. 2. p. 25-82.
- CHAU, A.S.Y. RIPLEY, B.D.; KAWAHARA, F. 1986. Organophosphorus Pesticides In: CHAU, A.S.Y. & AFGHAN. ed. **Analysis of Pesticides in Water : Chlorine and Phosphorus-containig Pesticides.** Florida, CRS Press. V. 2, p.61-95.
- CORRALES, L.E.M. 1980. **Relación entre aplicaciones de Insecticidas y número de intoxicados en zonas del Occidente, durante el período de 1970-1978.** León, Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua. Departamento de Biología. 70p. Monografía.
- CRAMERS, C.A. & McNAIR, H.M. 1983. Gas Cromatography. In: HEFTMANN, E. **Cromatography. Part A. Fundamentals and Techniques.** Elsevier Scientific Publishing Company. **Journal of Cromatography. Library-Vol 22A** p. A195-A223.
- DELGADO, A.C. 1978. **Determinación de pesticidas clorinados en leche materna del Departamento de León.** León. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua. Departamento de Biología. 65p. Monografía.
- EDITORA SÃO PAULO. 1987. **Compêndio de Defensivos Agrícolas.** Guia prática de produtos fitossanitários para uso agrícola. 2 ed. São Paulo 500p.
- FENZL, N. 1988. **NICARÁGUA. Geografía, clima, geología e hidrogeología.** Belém, Universidade Federal do Pará. 62p.
- FUENTE, J.L. de La. 1994. **Mapas Solares de Nicaragua.** Managua. Estación Actinométrica Vadstedna, UCA. Capítulo II. La Geoestadística. p. 2-9.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL UNIVERSIDADE DE LONDRINA. 198?. **Cromatografia.** Londrina, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais. Bioquímica III, 15p.
- GAMBOA de M. Ma. M. 1976. **Resíduos de plaguicidas clorinados en leche de vacuno en la zona de León.** León. Universidad Nacional Autónoma de León. Departamento de Biología. 43p. Monografía.

- GLIWIECZ, M.Z. 1986. Filtering activity of *Daphnia* in low concentration of pesticides. *Limnology Aquatic*, 31(5): 1132-1138
- GONZALEZ, A. 1994. Despale y plaguicidas amenazan el ambiente. *Barricada*. Managua, 4 de Junio de 1994. pág.4
- (GTZ), 1993. **Resíduos de Toxafeno en água y suelos**. Haciendas Ceilán y Roma. Chinandega. Managua, GTZ-MAG.
- HEFTMAN, E. 1983. Survey of chromatography and electrophoresis. In: HEFTMANN, E. ed. **Cromatography. Part A. Fundamentals and Techniques**. Elsevier Scientific Publishing Company. *Journal of Cromatography. Library-Vol 22A* p. A6-A18.
- HELWEG, A.1987. **Pesticides: Degradation and Transport**. Managua, Biblioteca del CIRA. Separata No.10. p.6.2.1-6.2.16.
- HEM, J.D. 1970. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters**. Washington D.C. Government Printing Officer 1473p.
- INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES (IRENA). 1985. **Ordenamiento territorial de las cuencas hidrográficas operativas Estero Real, Volcano-Pacífico y Rio Viejo-Xolotlán**. Informe Final. Managua 50p.
- INSTITUTO NICARAGUENSE DE ESTUDIOS TERRITORIALES (INETER). 1994. Sección de Estadística del Departamento de Meteorología. Managua.
- KAMINSKI, A. 1965. **Detection and bio-assay of traces of insecticides in water by means of a toxic-dinamic Asellus test**. Varsaw, WHO. 11p.
- KUANG, J. 1972. **Geología de la Costa del Pacífico de Nicaragua**. Managua, Biblioteca de INETER. Informe N 3.
- KUNKLE, S; JOHNSON, S. W.; FLORA, M. 1987. **Monitoring stream water for land use impacts a training manual for natural resource management specialists**. Washington; International Forestry. 102p.
- LEE, H-B, CHAU, A.S.Y. KAWAHARA, F. 1986. Organochlorine Pesticides. In: CHAU, A.S.Y. & AFGHAN. ed. **Analysis of Pesticides in Water. Chlorine and Phosphorus-containing Pesticides**. Florida, CRS Press. V. 2. p.1-60
- MANLY, B.F.J. 1987. **Multivariate Statistical Analysis. A Primer**. New York, Chapman & Hall, p.1-16
- MATSUMARA, F. 19--. **Toxicology of Insecticides**. New York, Plenum Press. 183p.

- McCONNELL, R. 1988. **Epidemiology and Occupational Health in Developing Countries Pesticides in Nicaragua**. Elsevier Science Publishers B.V. (Biomedical Division). Progress in occupational epidemiology. Managua, Biblioteca del CIRA. p.361-365
- McNAIR, H.M. & BORELLI, E.J. 1969. **Basic Gas Chromatography**. 5 ed. Berkeley. 306p.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA (MAG-CATASTRO), 1987. **Estudio de suelos de la región pacífica de Nicaragua. Area de Chinandega-León**. Managua, INETER.
- MINISTERIO DE EDUCACION (MED), 1992. **Anotaciones para la Educación Secundaria**. Managua. 55p.
- MINISTERIO DE EDUCACION (MED), IRENA-ECOT-PAF, 1994. **Plan de Acción Ambiental para Nicaragua**. Managua. págs. 59-61 y 93-95
- MOORE, W.J. & RAMAMOORTHY, S. 1984. **Organic Chemicals in Natural Waters. Applied Monitoring Assessment. Chlorinated Pesticides**. New York, Springer-Verlag. p.88-109
- MORIFUSA, E. 1976. **Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry**. Washington, CRC Press. 387p.
- MORRISON, R. & BOYD, R. 1983. **Química Orgânica**. 8.ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1061p
- MUIRHEAD-THOMSON, R.C. 1971. **Pesticides and fresh-water fauna**. New York, Academic Press. 545p.
- NEGULESCU, M. 1985. **Municipal Waste Water Treatment. The composition of Municipal Waste and Stream Waters**. New York, Elsevier p.19-40 (Developments in Water Science, 23).
- ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS, (OEA). 1981. **Reunião sobre Ecologia e Proteção de águas continentais**. In: Anais de São Carlos. Ciudad . 278p.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS) 1981. In Rodier J. 1981. **Análisis de las Aguas**. Omega, Barcelona.
- PASCHOAL, A.D. 1979. **Pragas e praguicidas e crise ambiental: Problemas e soluções**. Rio de Janeiro, Fundação Gétúlio Vargas 162p.

- REUTERARDH, L. 1988. **Identification and Distribution of Chlorinated Organic Pollutants in the Environment**. National Swedish Environmental Protection Board. Report 3465. 45p.
- RHODE, G.M. 1991. **Sistemas de Monitoreamento Ambiental Conceitos Básicos e Proposta para o Geossistema**. Porto Alegre: CIENTEC. .21p.(Boletim Técnico: 22).
- RODIER, J. 1981. **Análisis de las Águas**. Interpretación de los Resultados. Omega, Barcelona. p. 803-896
- ROJAS, O.E. 1987. **Estudio agroclimático para los departamentos de León y Chinandega. Región II de Nicaragua-San José de Costa Rica**: IICA. 105p.
- ROSER, S.M. 1989. **Geografía y Estructura Económica de Nicaragua en el contexto Centroamericano y Latinoamericano**. Managua, UCA. 247p.
- RUGAMA, V.R.,PITTY, J., CALERO, S.; LACAYO, M. 1993. **Concentraciones de residuos de plaguicidas organoclorados en leche materna de madres lactantes de la ciudad de León**. Managua. CIRA. 11p.
- SCHILL, R. & FREEMANN, R.R.1985. Instrumentation. In: GROB, R.L. **Modern Practice of Gas Chromatography**. 2. ed. New York, A Wiley-Interscience Publication. p. 295-358
- SNEDECOR, W. G. & COCHRAN, W.G. 1981. **Métodos Estadísticos**. 8 ed. México, Compañía Editorial Continental. 703p.
- STANDARD METHODS, 1985. 16. ed. **For the examination of Water and Wastewater**. Washington. 1228p.
- STATGRAPHICS PLUS 1992. **Reference Manual**. Version 6.0
- STRACHAN, W.M.J.; GLOSCHENKO, W.A.; MAGUIRE, R.J. 1982. Environmental Impact and significance of pesticides. In: CHAU, Y.S.& AFGHAN, B.K. ed. **Analysis of Pesticides in Water. Significance, Principles, Techniques and Chemistry of Pesticides**. Florida, CRS Press, V. 1. p. 2-23
- WINDHOLZ, M. 1983. **Merck Index. An encyclopedia of the chemicals, drugs, and biologicals**. Merck & Co. Rahway, N.J. 1463p.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1985. **Guidelines for Drinking-Water Quality. Recommendations**. Geneva. V. 1. 130p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1986. **Organophosphorus Pesticides: A General Introduction**. Geneva, 181p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1989. **DDT and its enviromental aspects**. Geneva, 100p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1991. **Lindane**. Enviromental Health Criteria 124. Geneva, 135p.

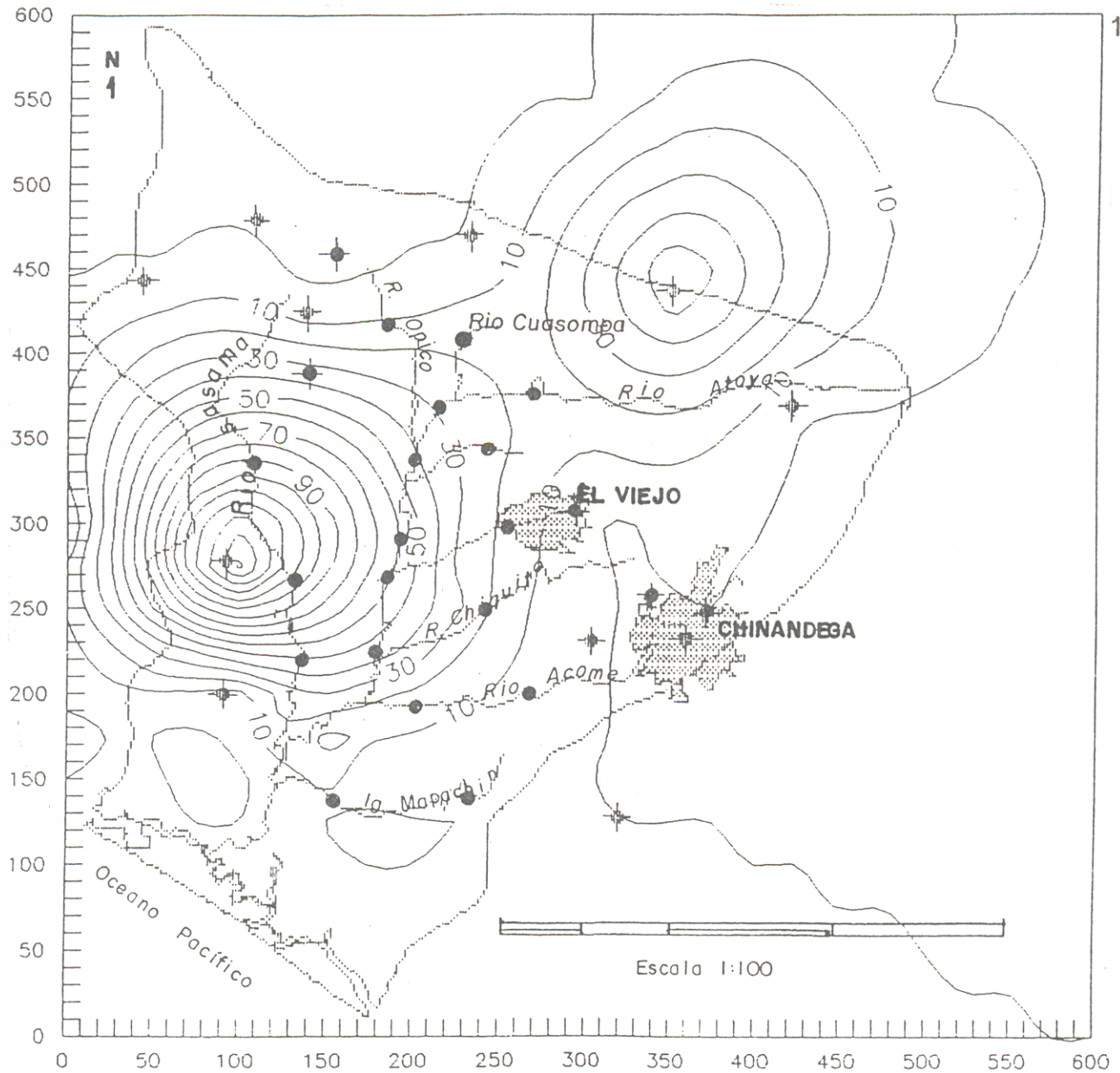
ANEXOS

(MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS RESÍDUOS DE PESTICIDAS DETECTADOS)

1 mapa explicativo com legendas e convenções
Escala 1:100

24 mapas de distribuição de resíduos de pesticidas
Escala 1:100

1 mapa de localização geográfica dos pontos da amostragem
Escala 1:50,000



CONVENÇÕES

Curva de concentração de resíduos
 Água: ng/l
 Sedimento: ng/g

~ 50 ~

Limite da bacia

Estuário

Drenagem

Água de poço

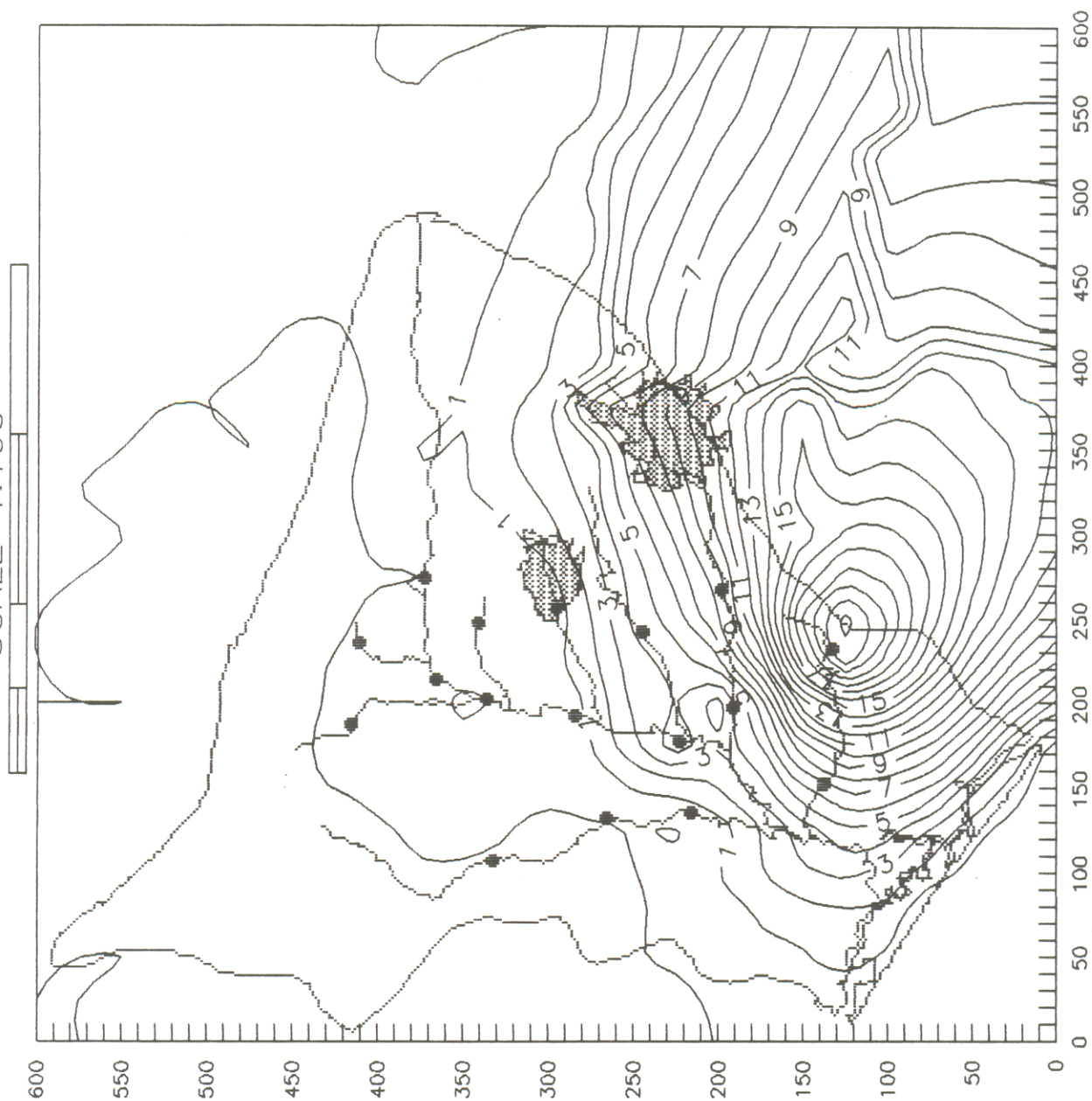
Água e sedimento

Cidades

Explicação mapas de concentração de resíduos dos pesticidas analisados.

pp-DDD EM AGUAS, JULHO-AGO.1993

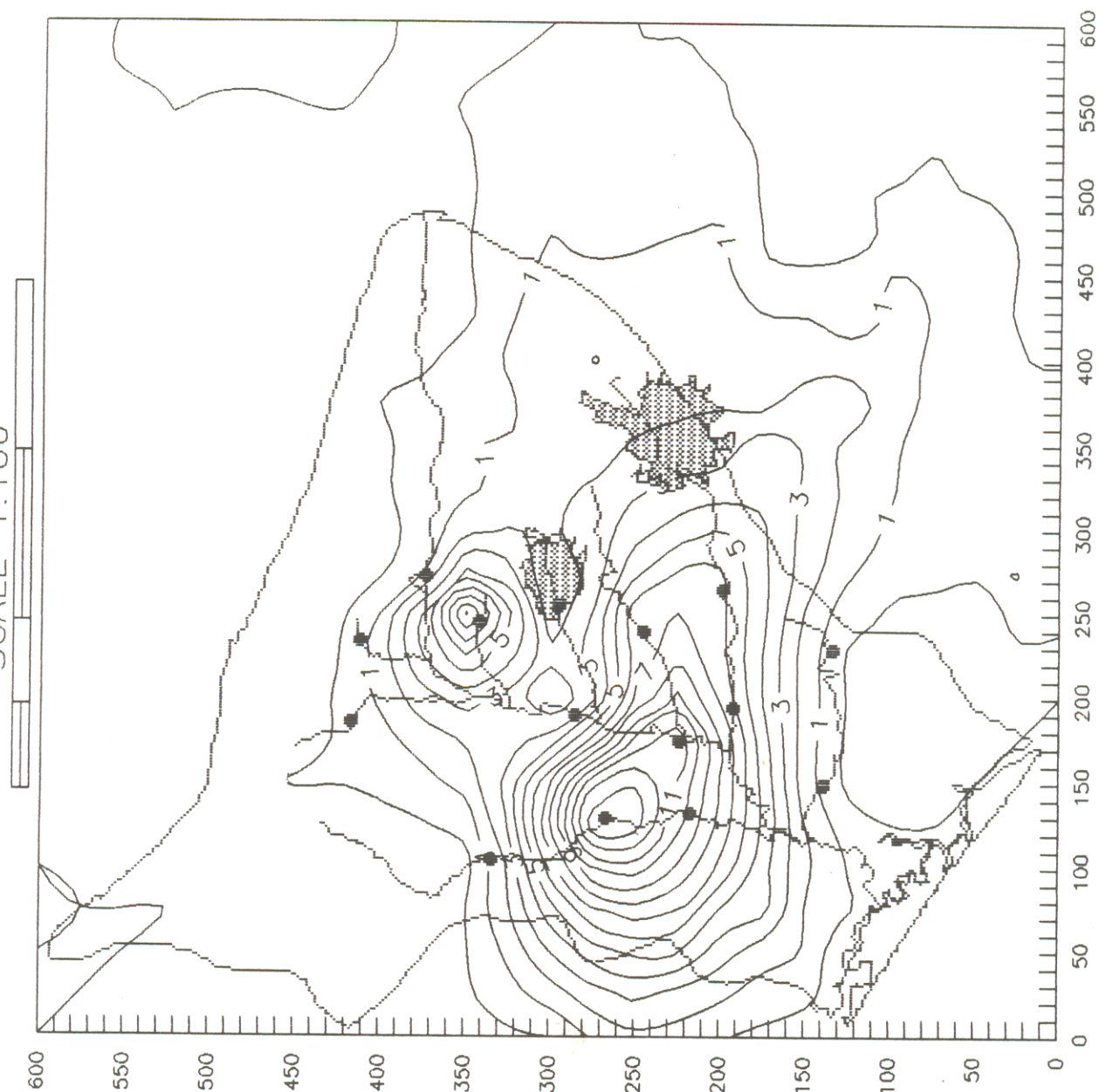
SCALE 1:100



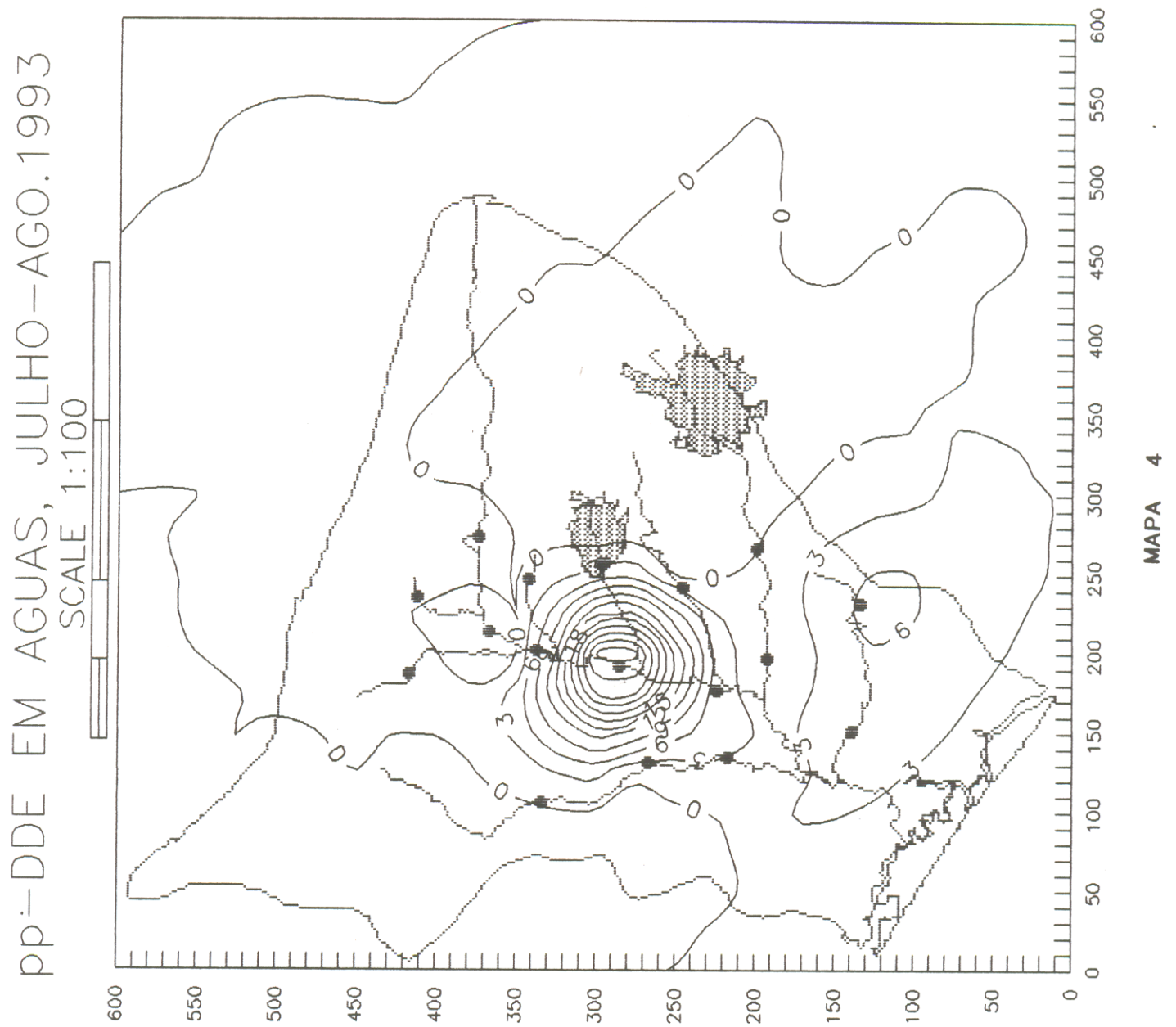
MAPA 2

pp-DDD EM. AGUAS, NOV.—DEZ.1993

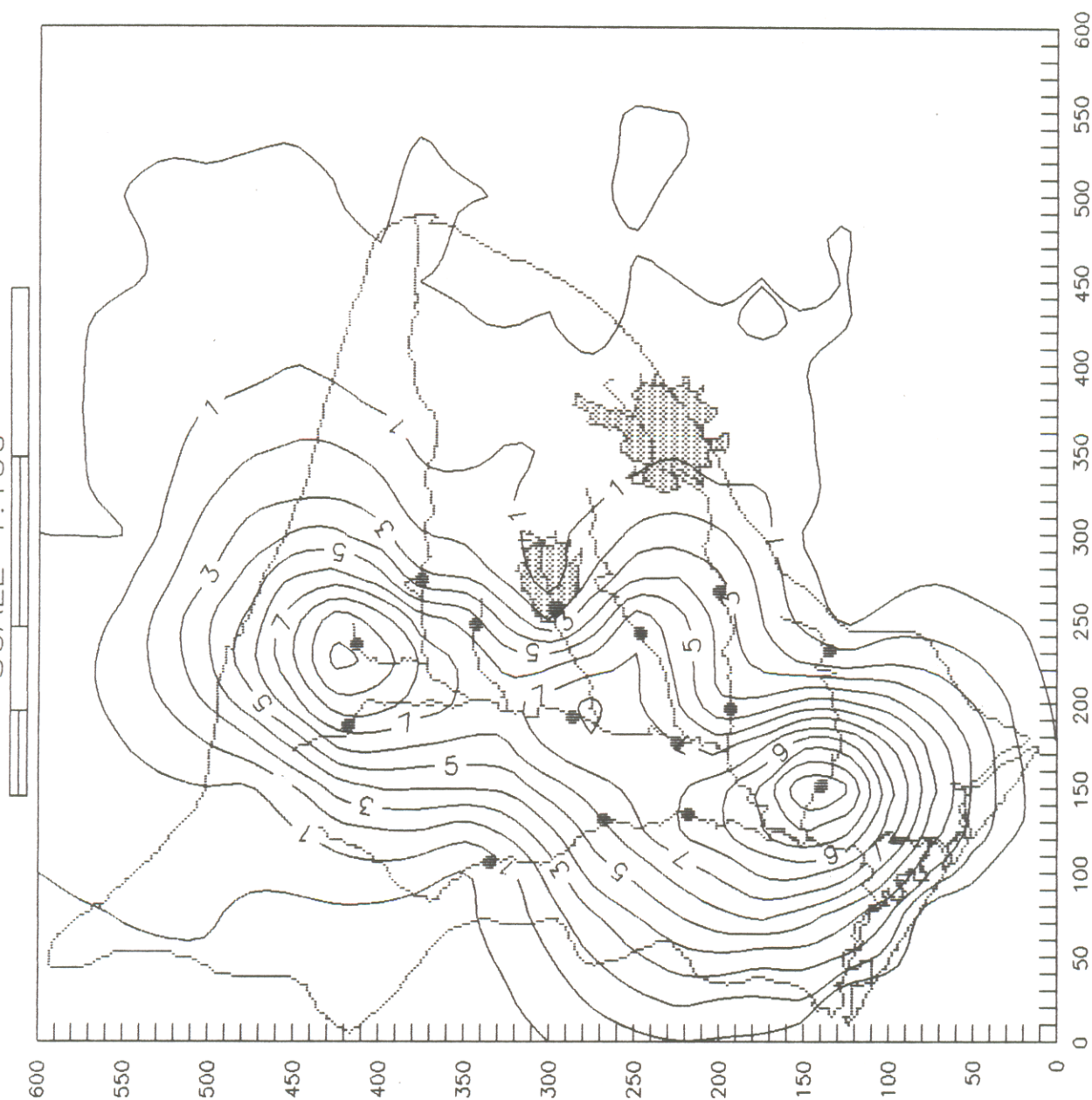
SCALE 1:100



MAPA 3

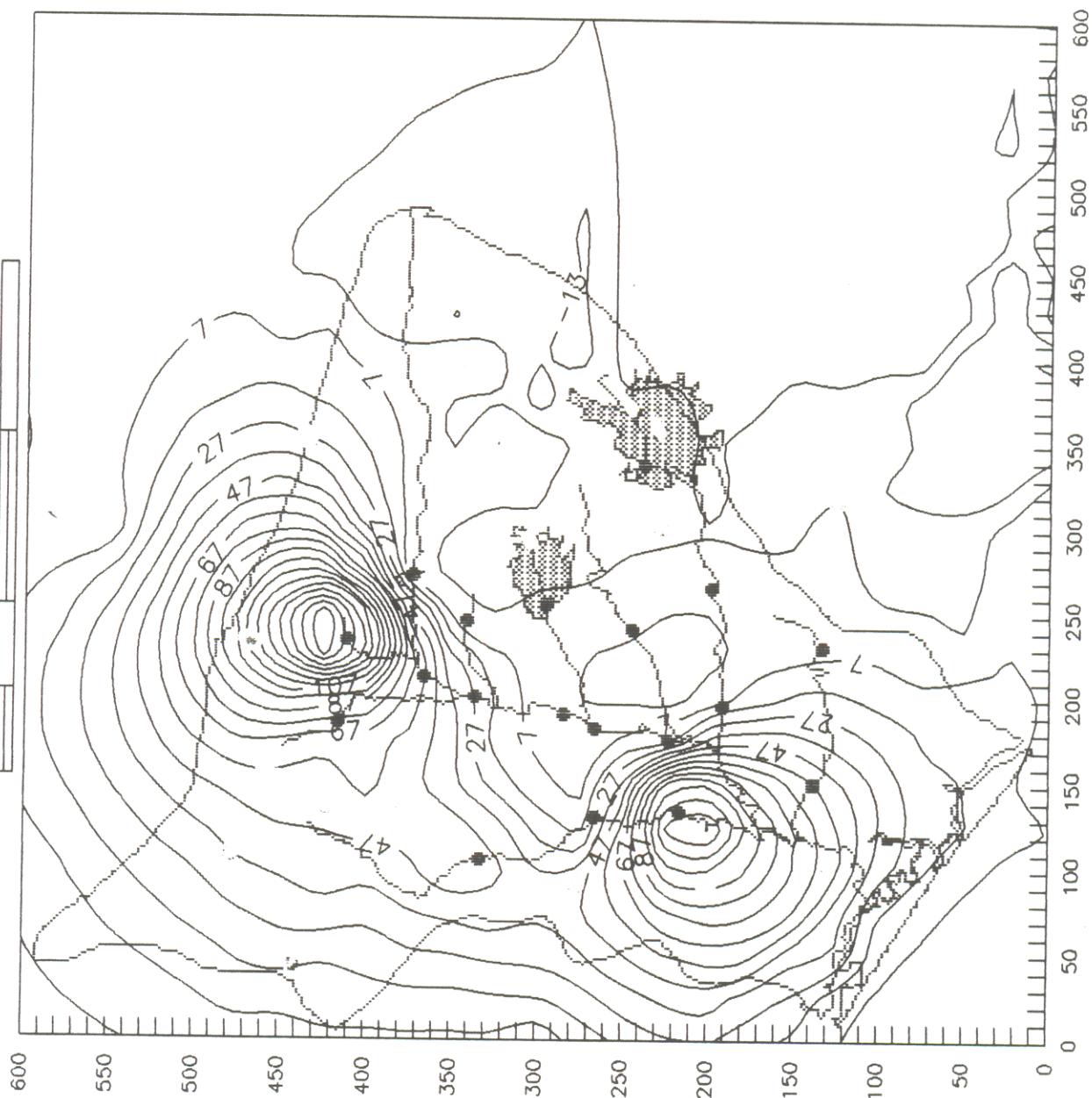


pp-DDE EM AGUAS, NOV.-DEZ.1993
SCALE 1:100



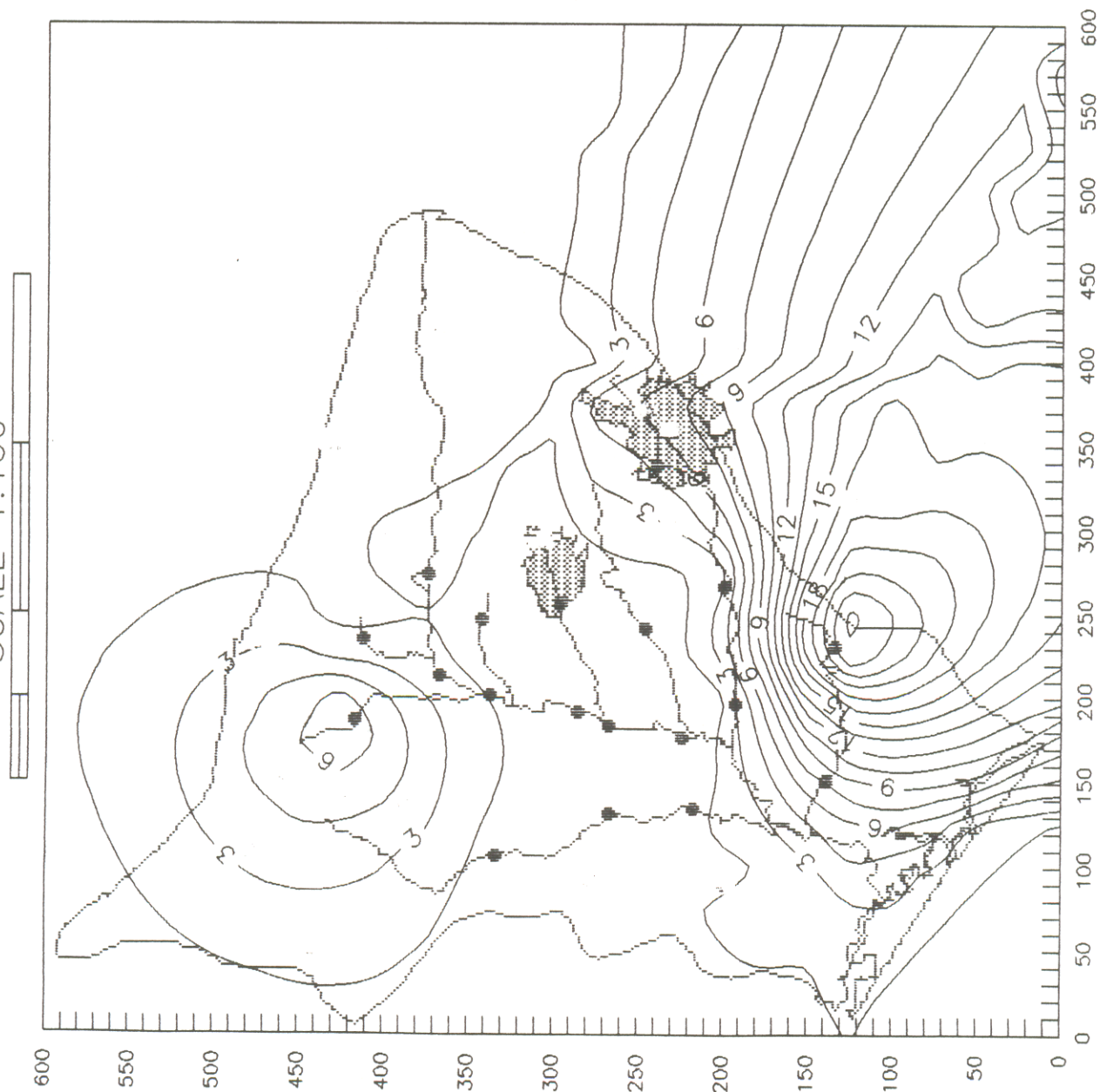
MAPA 5

SCALE 1:100



pp-DDD EM SEDIMENTOS, NOV.-DEZ.1993

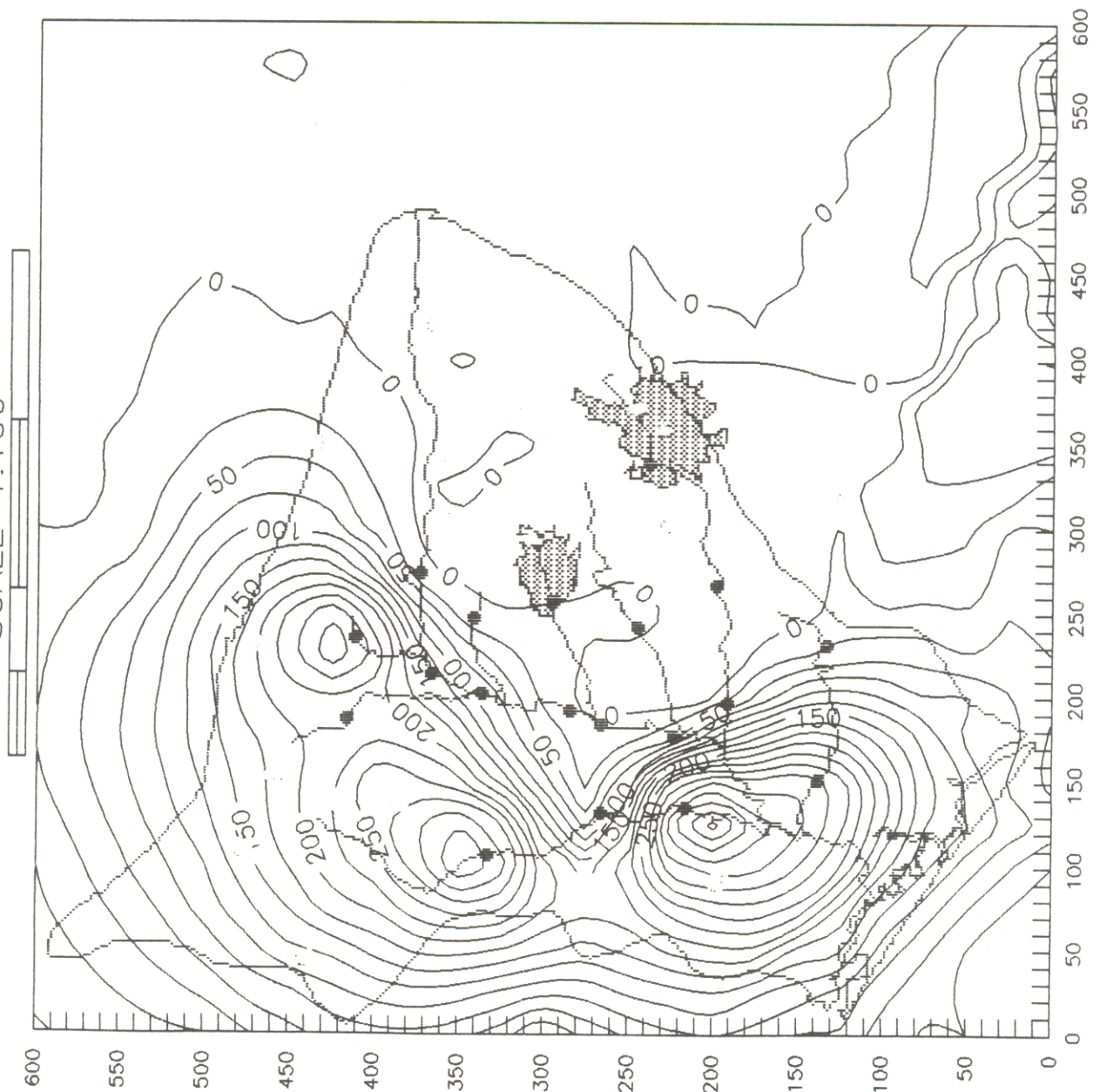
SCALE 1:100



MAPA 7

pp-DDE EM SEDIMENTOS. JULHO-AGO.1993

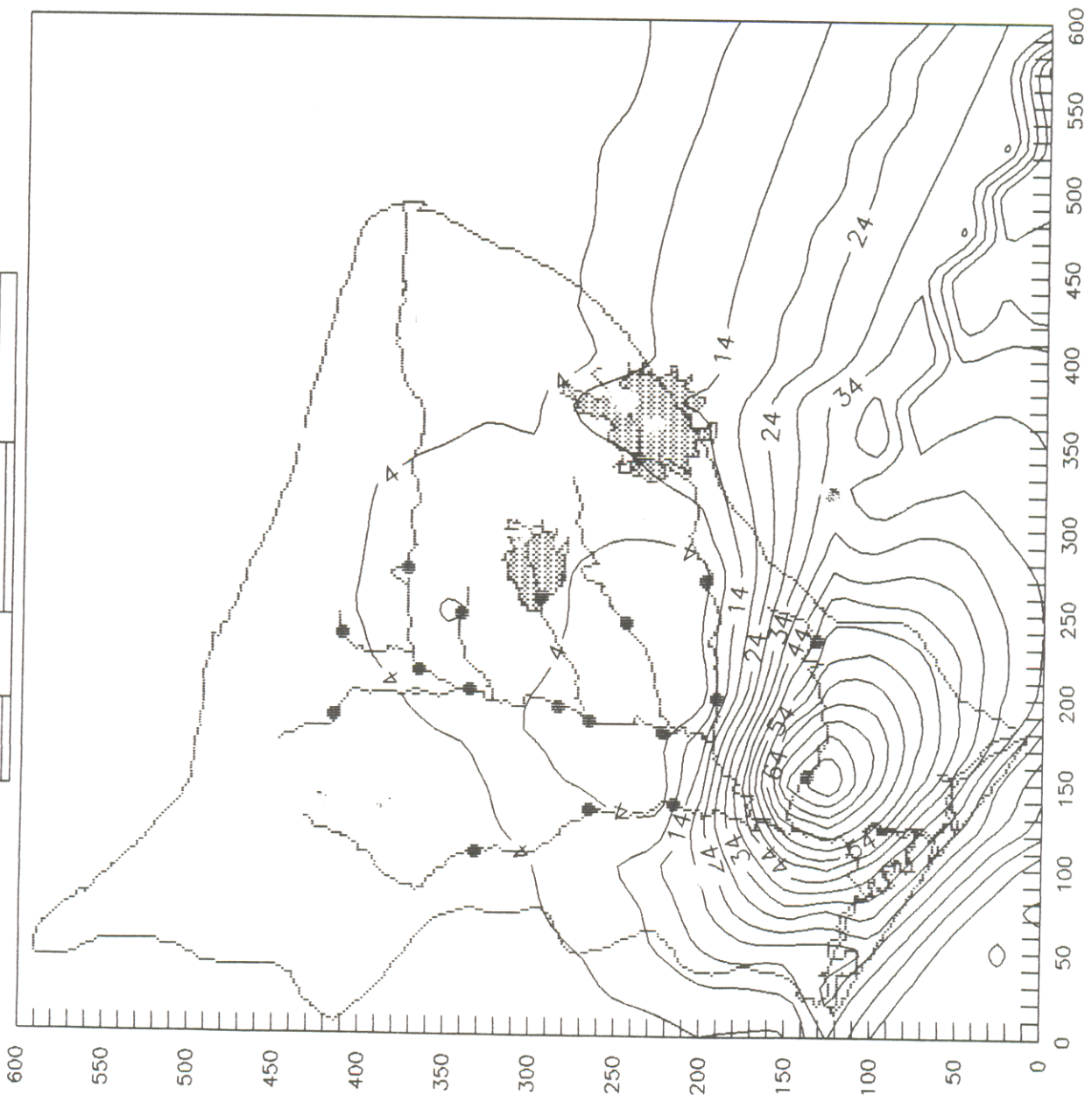
SCALE 1:100



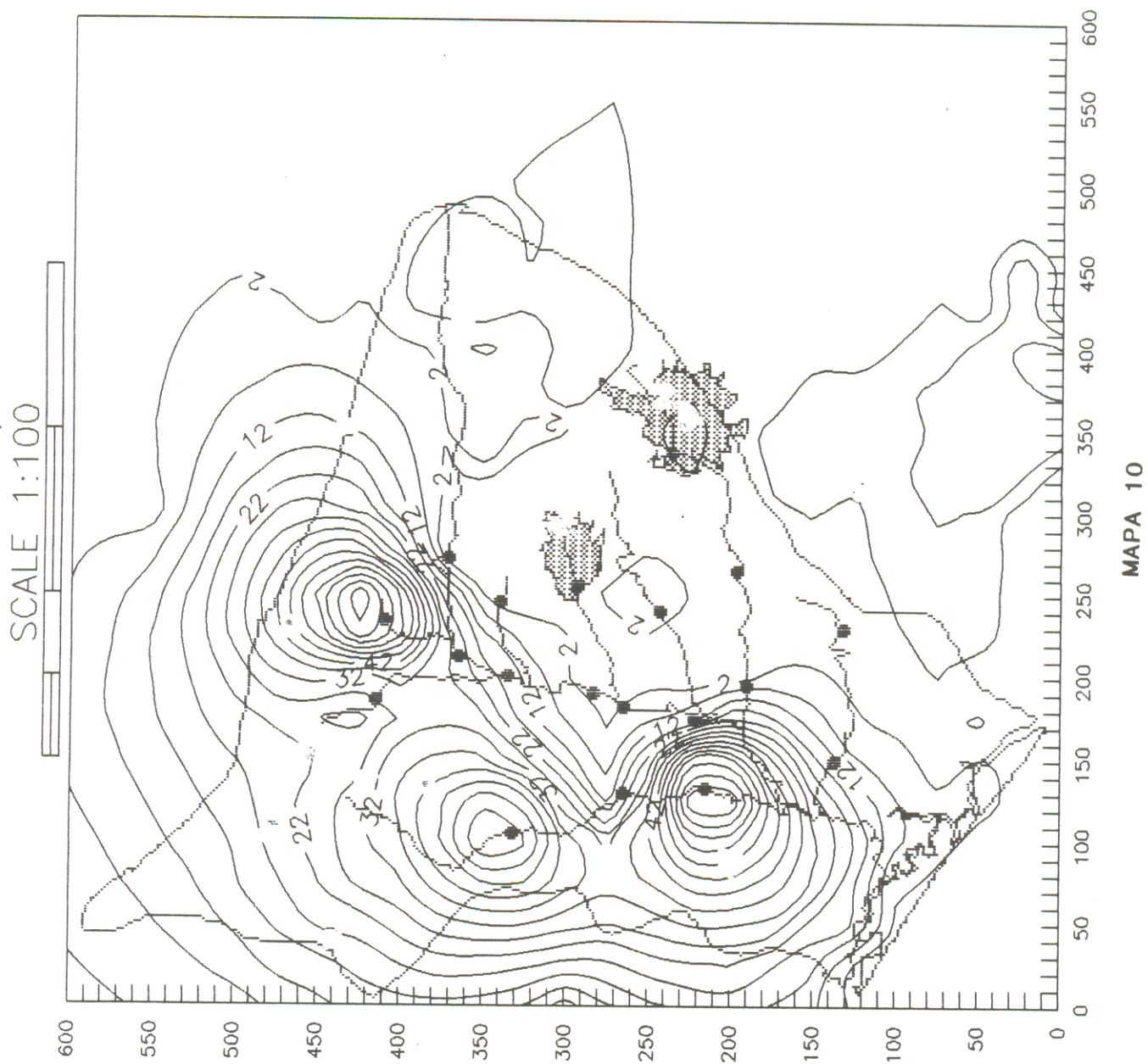
MAPA 8

pp-DDE EM SEDIMENTOS, NOV.-DEZ.1993

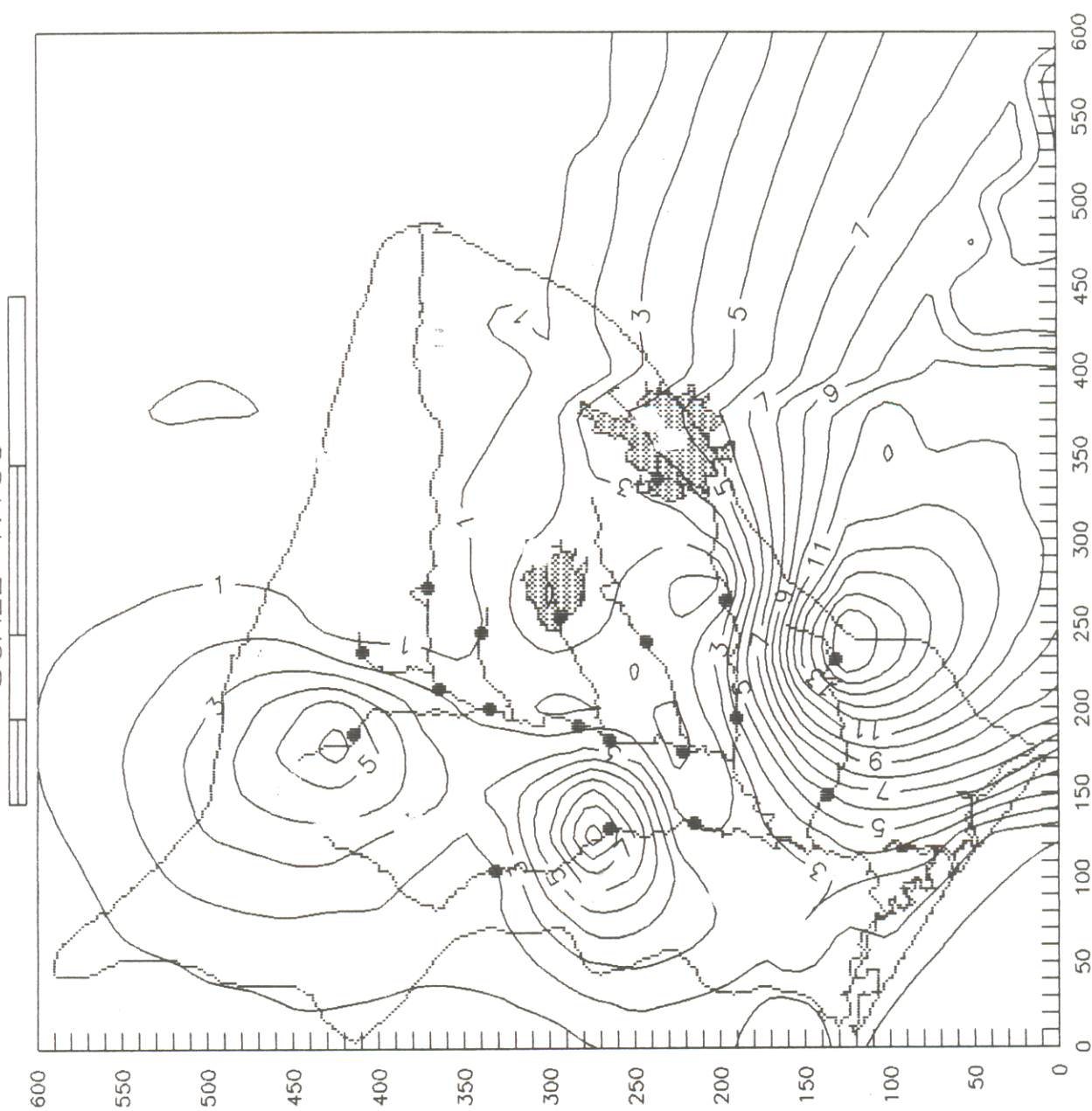
SCALE 1:100



MAPA 9



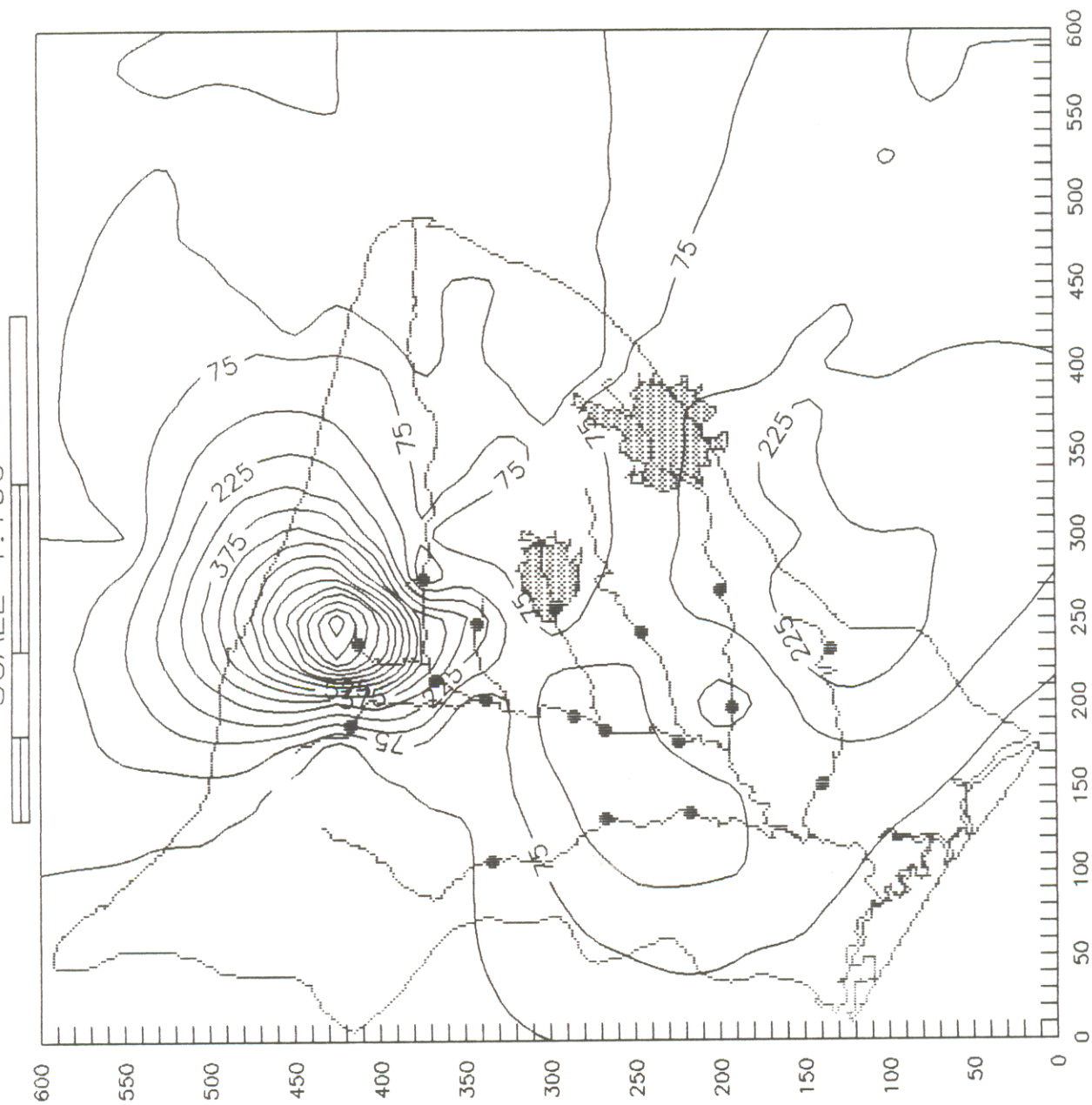
pp-DDT EM SEDIMENTOS, NOV.-DEZ.1993
SCALE 1:100



MAPA 11

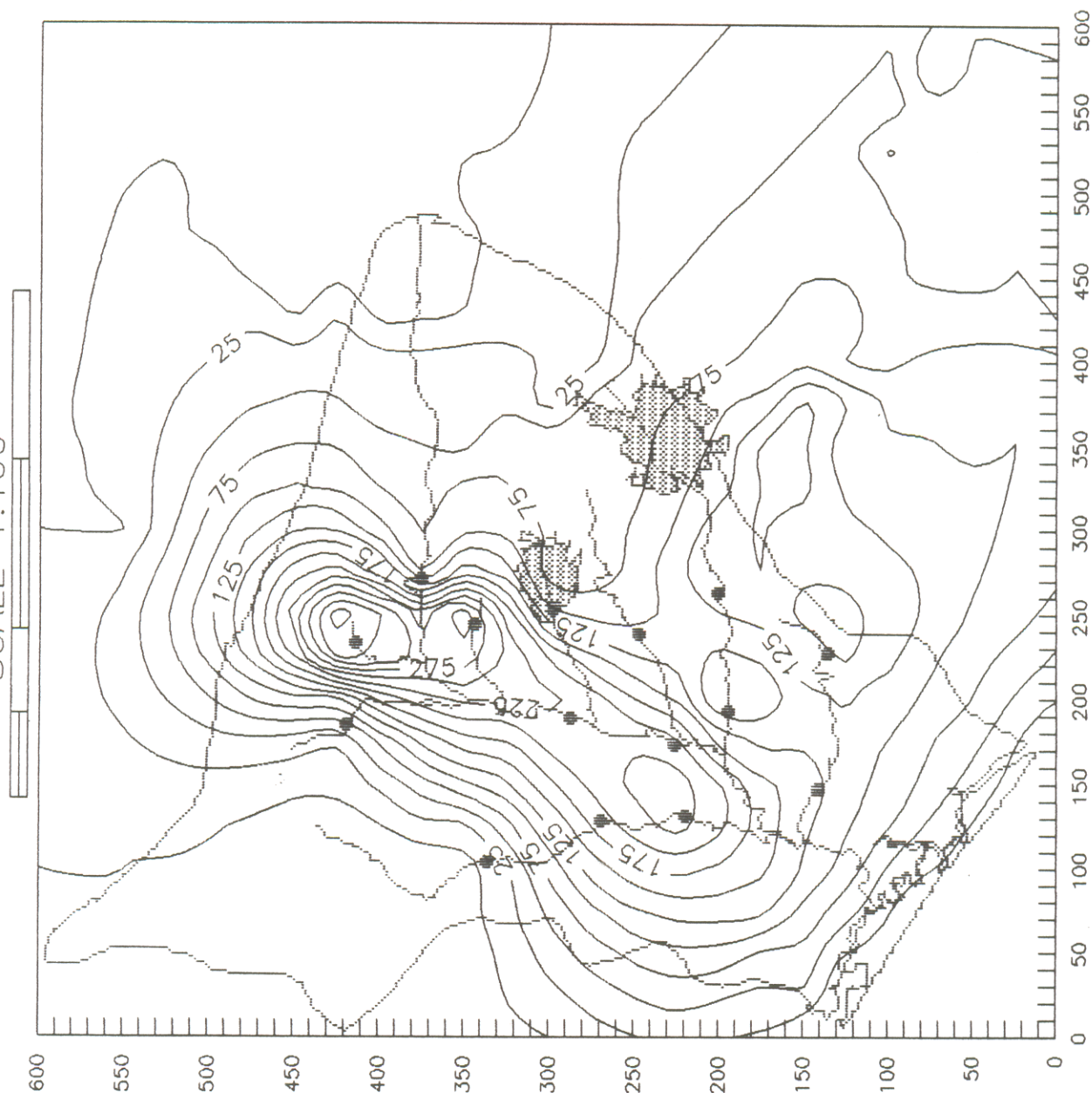
TOXAFENO EM AGUAS, JULHO-AGO.1993

SCALE 1:100



TOXAFENO EM AGUAS, NOV.-DEZ.1993

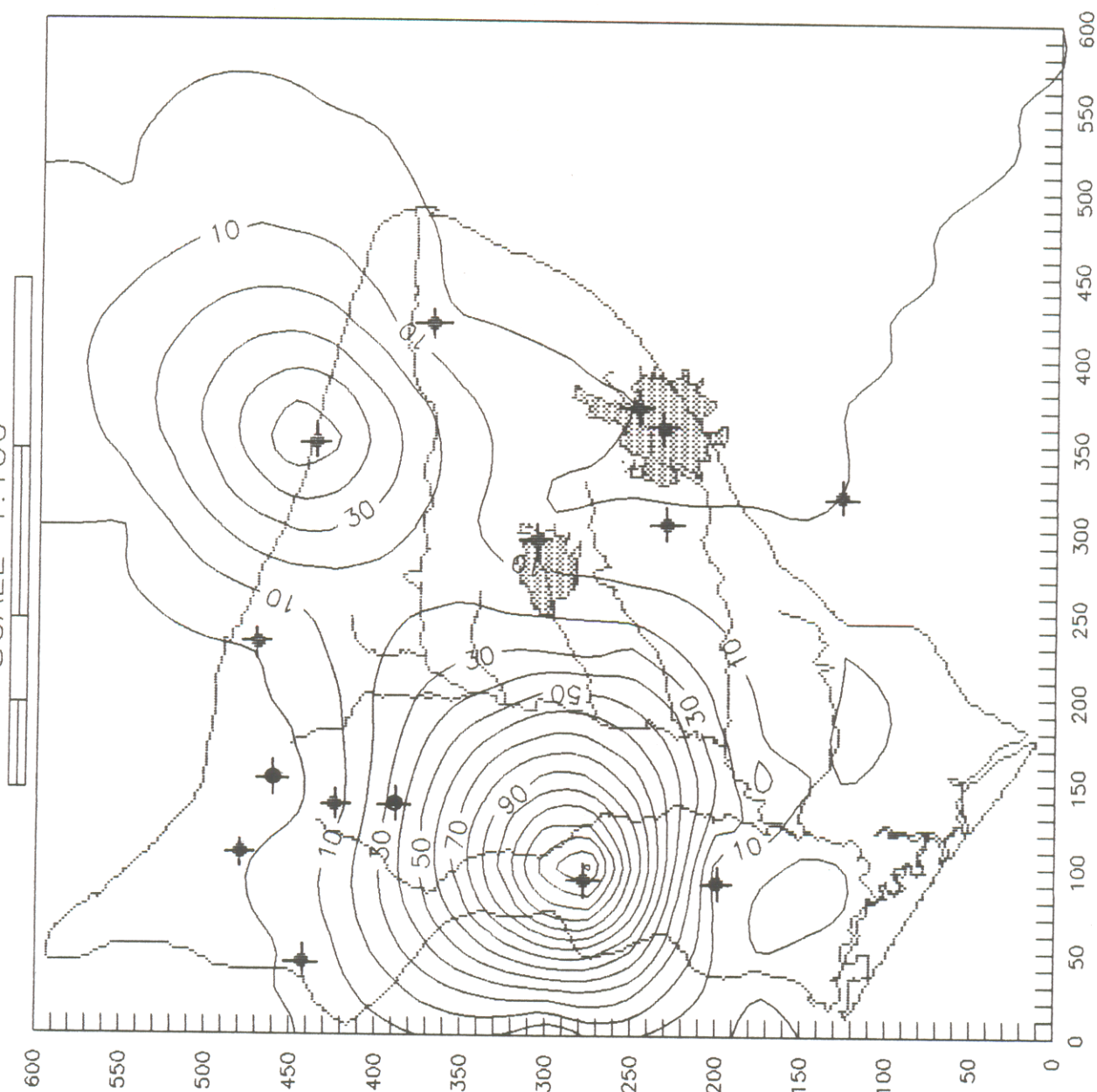
SCALE 1:100



MAPA 13

TOXAFENO EM POZOS, JULHO-AGO.1993

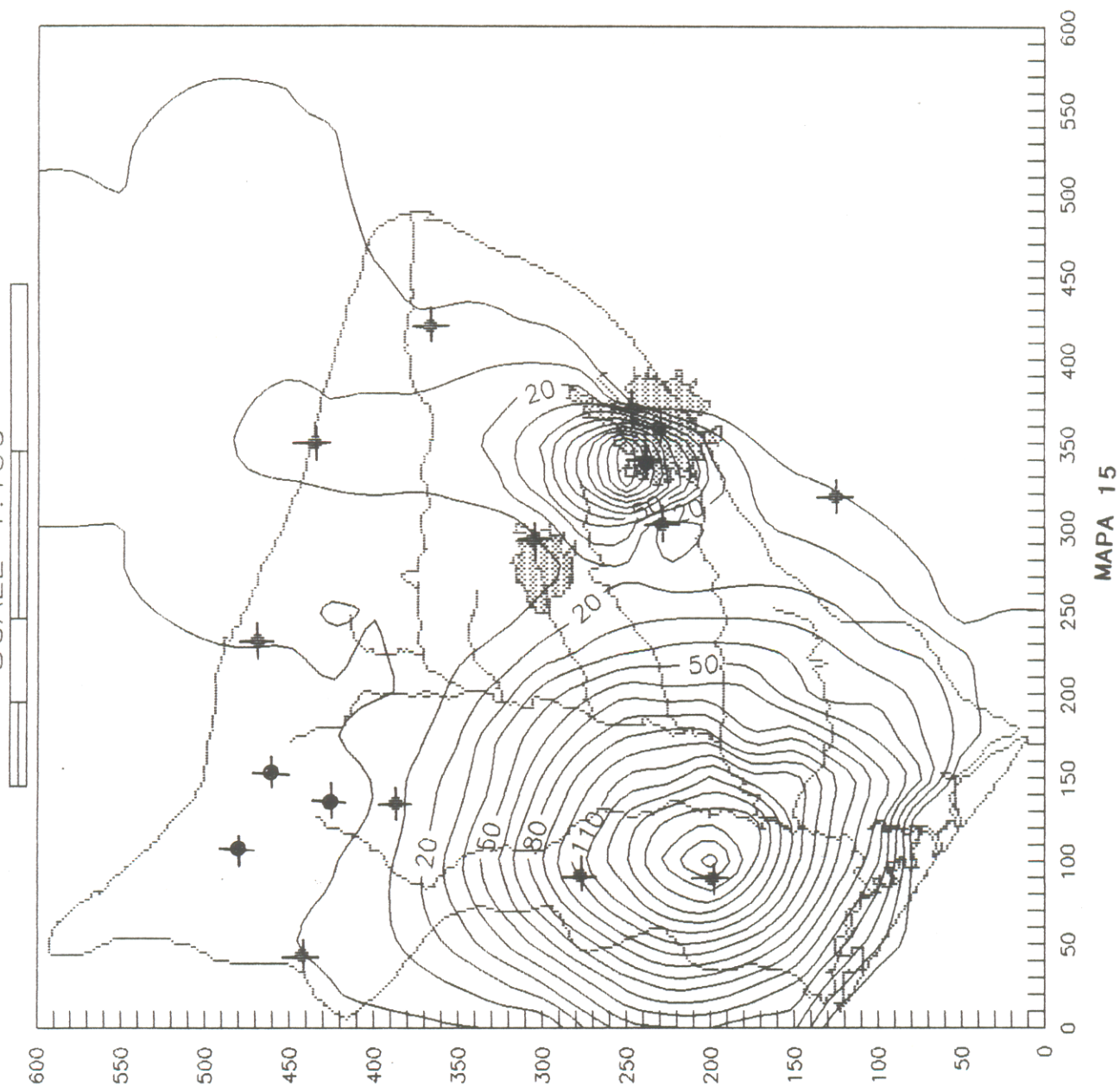
SCALE 1:100



MAPA 14

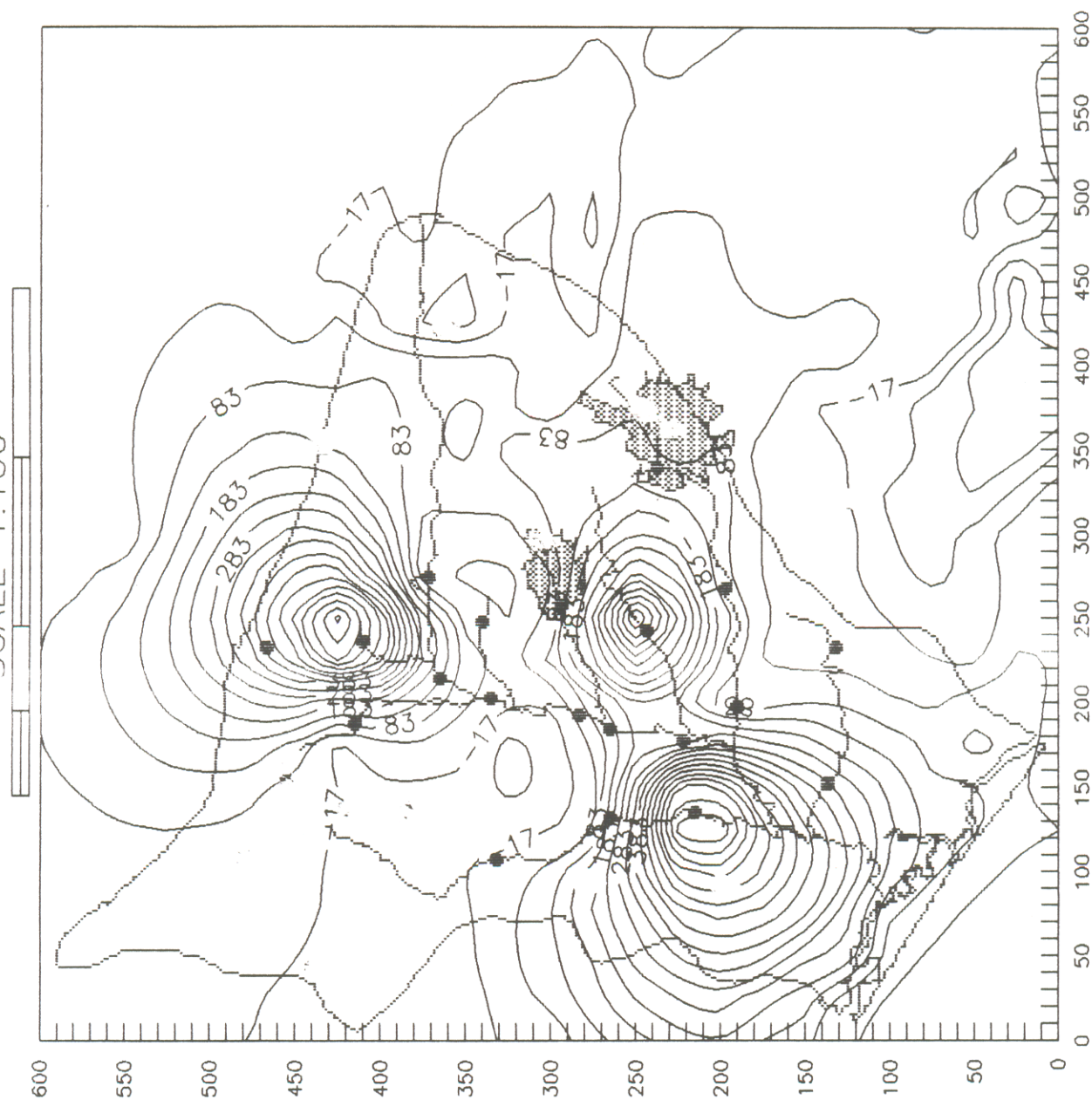
TOXAFENO EM POZOS, NOV.-DEZ.1993

SCALE 1:100



TOXAFENO EM SEDIMENTOS JULHO-AGO.1993

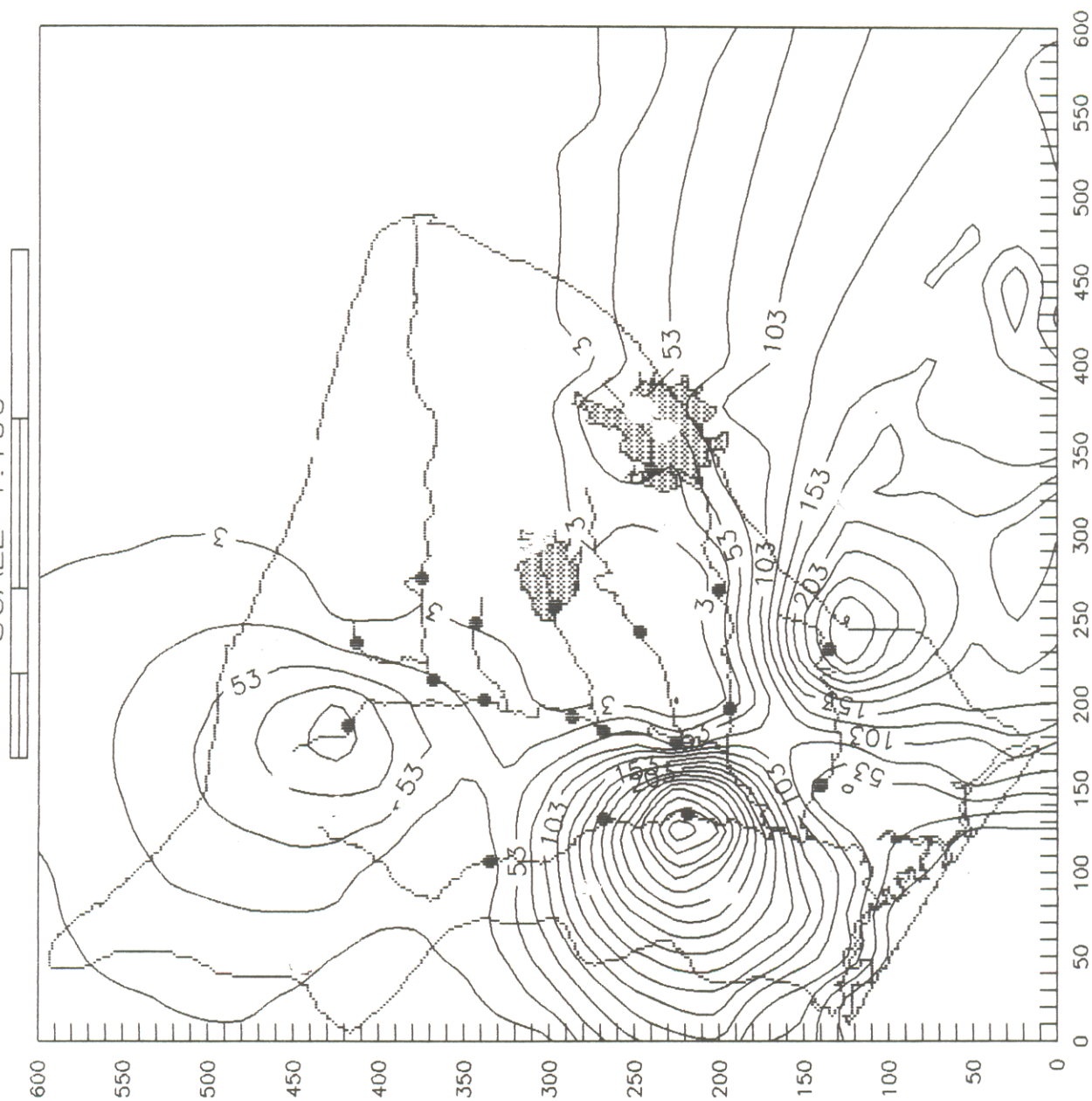
SCALE 1:100



MAPA 16

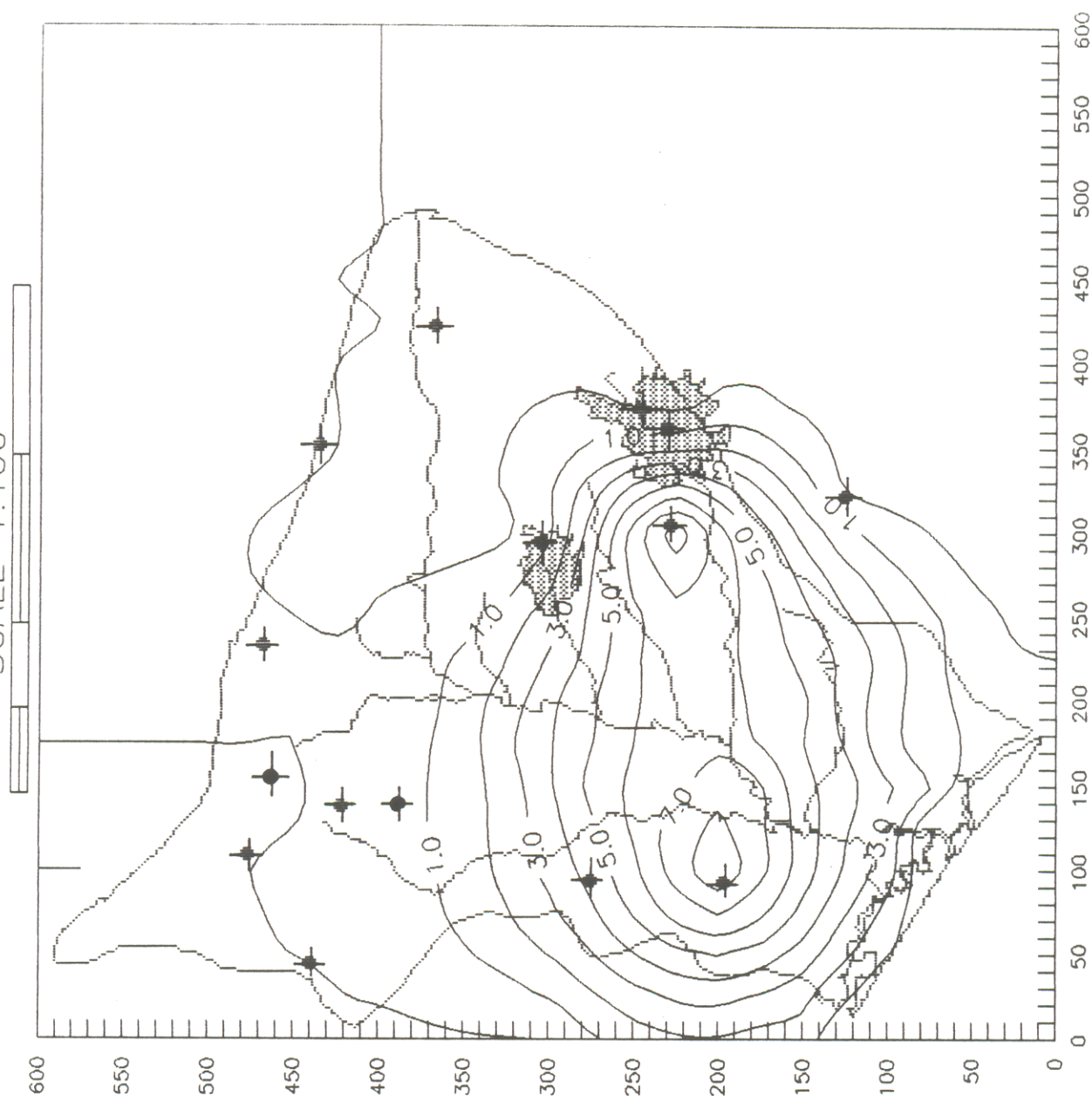
TOXAFENO EM SEDIMENTOS, NOV.-DEZ.1993

SCALE 1:100

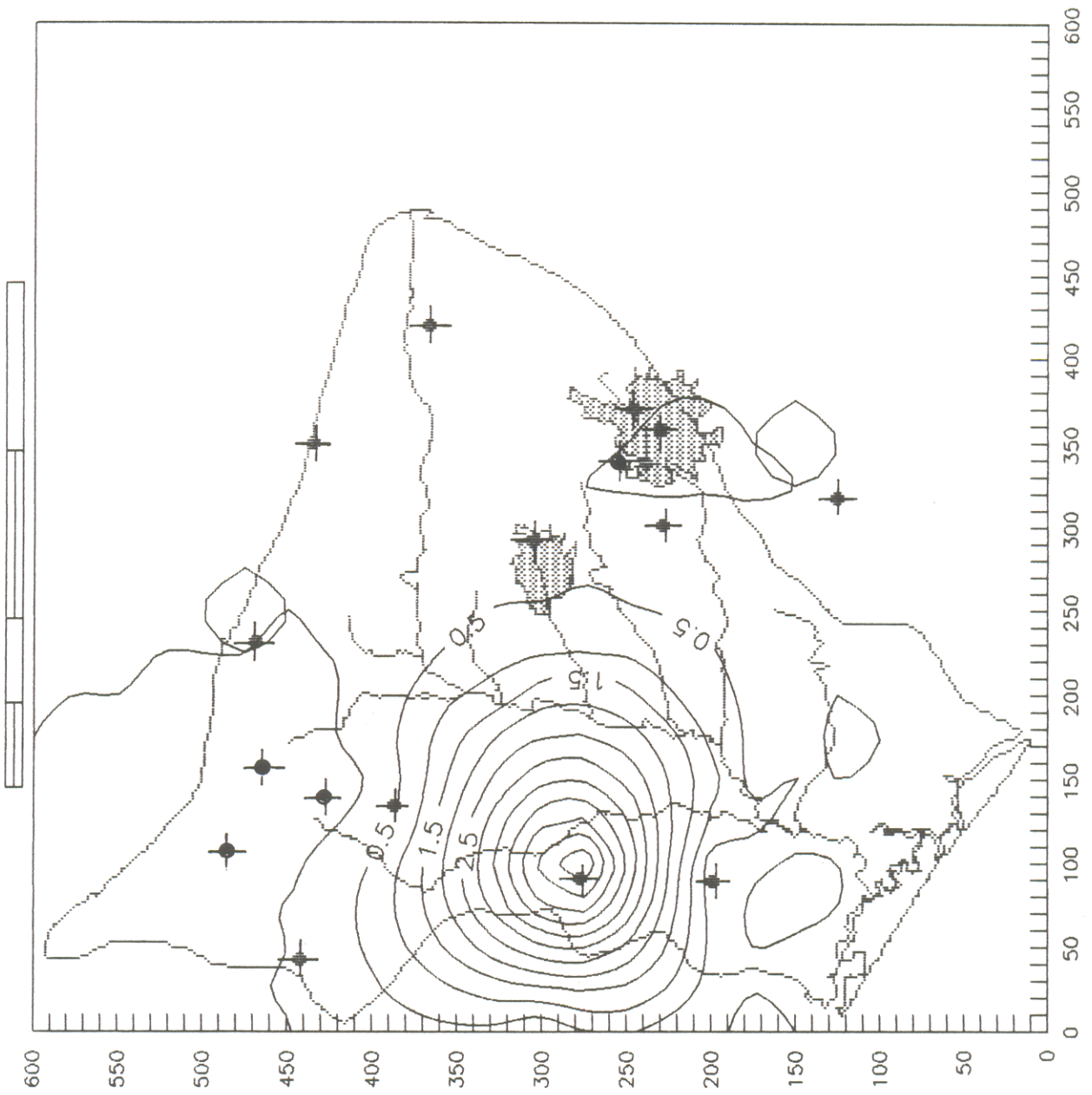


ENDRIN EM POZOS, JULHO-AGO.1993

SCALE 1:100



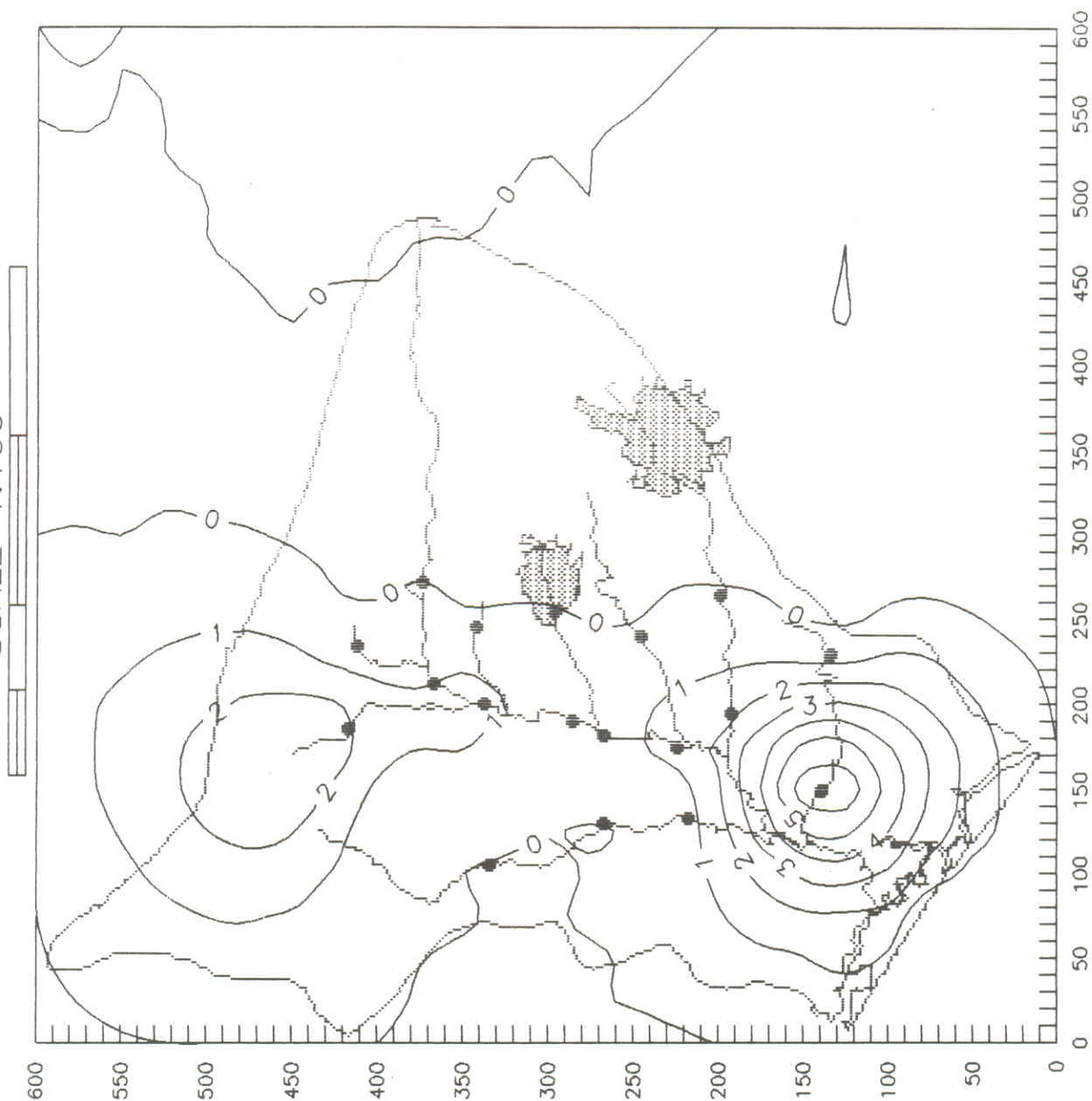
ENDRIN EM POZOS, NOV.-DEZ.1993 SCALE 1:100



MAPA 19

ENDRIN EM AGUAS, JULHO-AGO.1993

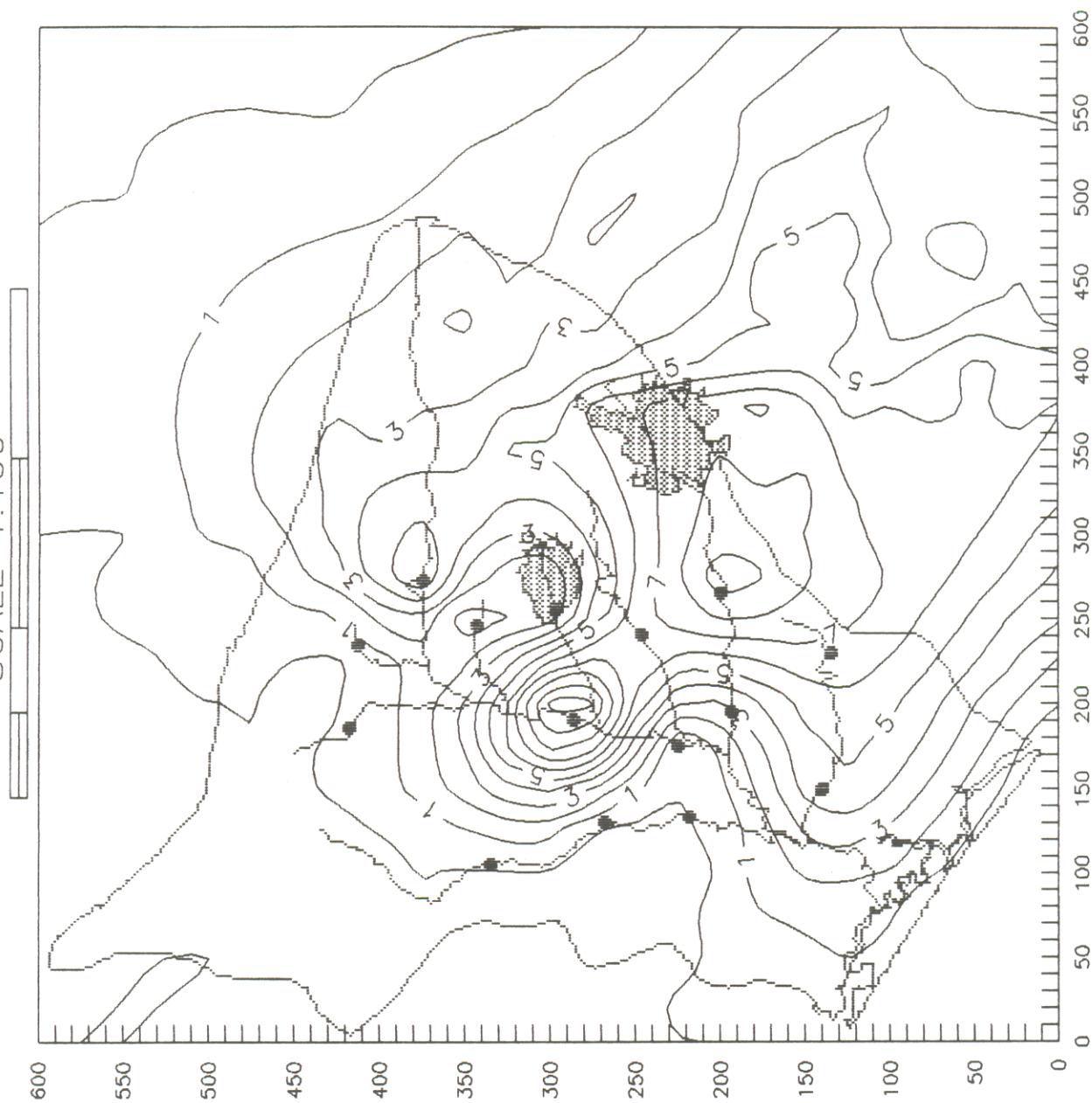
SCALE 1:100



MAPA 20

ENDRIN EM AGUAS, NOV.—DEZ.1993

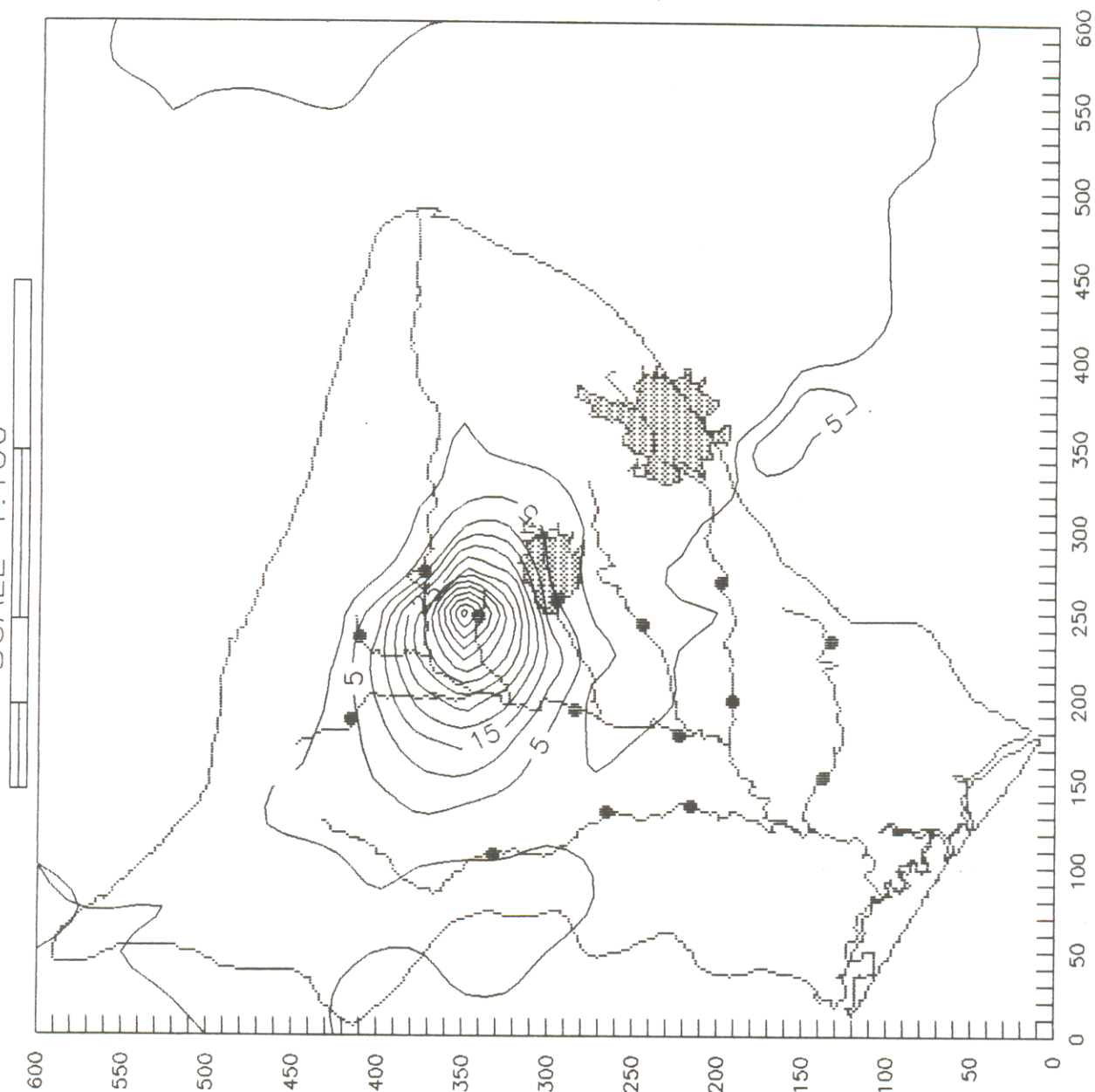
SCALE 1:100



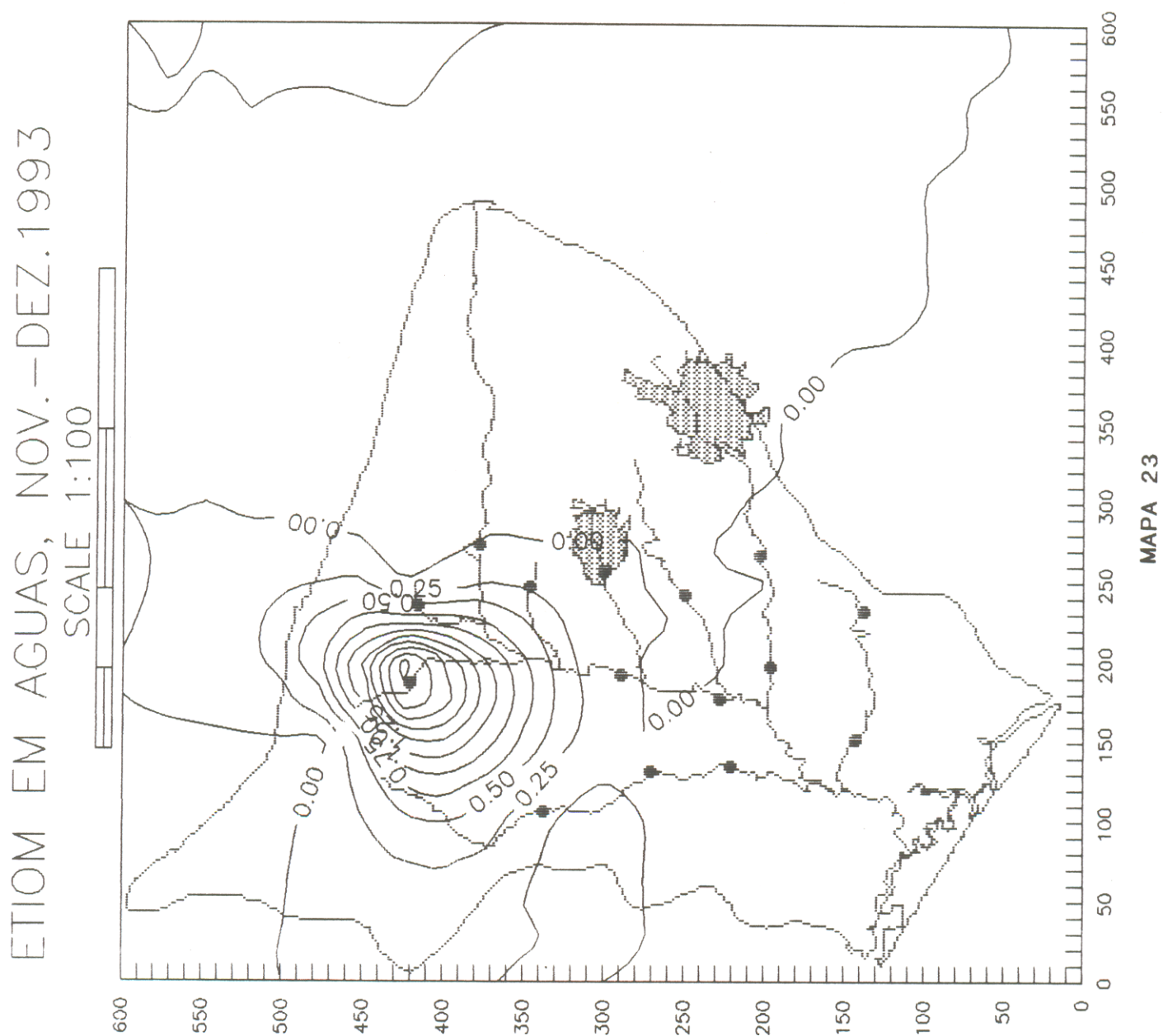
MAPA 21

ETIOM EM AGUAS, JULHO-AGO.1993

SCALE 1:100

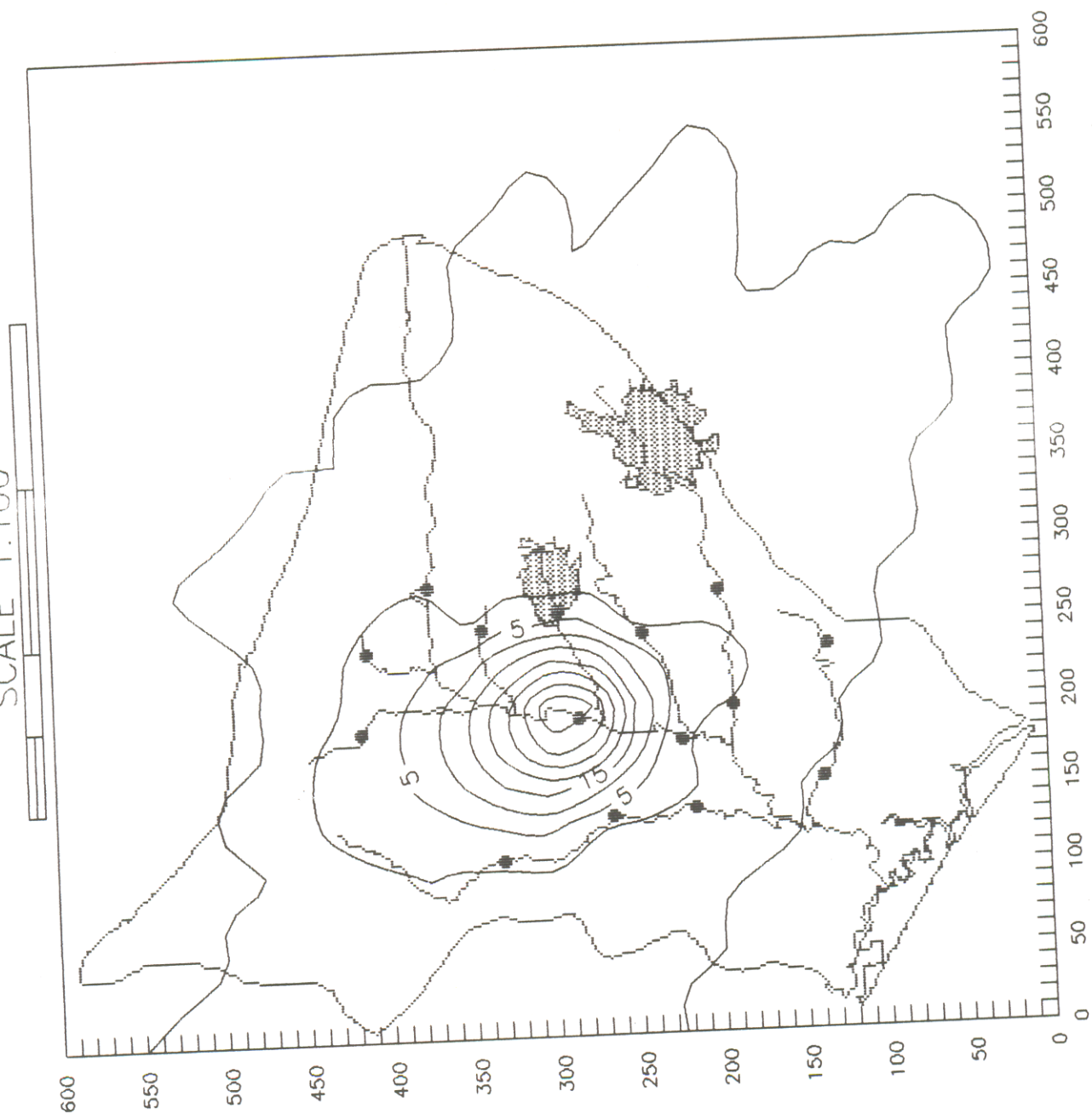


MAPA 22



E-PARATION EM AGUAS, JULHO-AGO.1993

SCALE 1:100



MAPA 24

E-PARATION EM AGUAS, NOV.-DEZ.1993

SCALE 1:100

