

**DETERMINAÇÃO DE FOCOS SECUNDÁRIOS DE
CONTAMINAÇÃO POR HEXACLOROCICLO-
HEXANO NO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS,
DUQUE DE CAXIAS (RJ)**

POR

LUÍS ALBERTO ECHENIQUE DOMINGUEZ

Dissertação de Mestrado em Saúde Pública

Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana

Escola Nacional de Saúde Pública

Fundação Oswaldo Cruz

Orientadora : Prof^ª. Dr^ª. Ana Elisa Xavier de Oliveira e Dias

Co-Orientadora : Prof^ª. Ms Rosália Maria de Oliveira

FICHA CATALOGRÁFICA

Dominguez, Luís Alberto

Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclo-hexano no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias (RJ) / Luís Alberto Echenique Dominguez – 2001.

118 f.

Orientador: Ana Elisa de Oliveira e Dias

Dissertação de Mestrado – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz.

1. HCH. 2. organoclorados. 3. Cidade dos Meninos. 4. solo

I. Oliveira, Ana Dias.

II. Fundação Oswaldo Cruz

III. Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclo-hexano no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias (RJ)

A Raquel,
pelo amor que mantivemos,
pelas horas de laboratório e pelo
tempo em que não ficamos juntos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que permitiu que eu viesse ao Rio de Janeiro realizar o curso de mestrado e concluí-lo.

Aos meus pais, Bernardino e Ana Maria, e aos meus irmãos, José Henrique e Carlos André, em particular ao último, pela convivência no Rio de Janeiro, à avó Vera e a tia Vera Lúcia, que muito me incentivaram na realização deste trabalho. Aos tios Inês e Paulo, pela acolhida, ajuda e orientação.

Às minhas orientadoras, Dra Ana Elisa Xavier de Oliveira e Dias e M. S. Rosália Maria Oliveira, pelo apoio, incentivo e dedicação na orientação.

Aos Drs Josino Costa Moreira, Célia Regina Sousa da Silva, Marta Mayumi Higarashi e Aníbal Duarte Pereira Netto pela gentileza e colaboração de comporem a banca examinadora.

À Dra Maria Bernardete Corrêa pelo cálculo do número de amostras na estrada Camboaba e ao M. S. Eng. Agrônomo Daniel Vidal Peres pela ajuda nos desenhos de amostragem de solo.

A Universidade Católica de Pelotas, que me liberou nesses dois anos para a realização do presente trabalho; especialmente à Prof. Regina Lopes, pelo estímulo e encorajamento.

Ao Sérgio Alves pelo auxílio nas análises cromatográficas.

A Lúcia, pela presteza e disposição.

Ao Jorge e ao Renato, pela ajuda na coleta das amostras de solo.

À Renata pela ajuda no laboratório e na coleta das amostras.

Aos professores e funcionários do laboratório de toxicologia (Josino, Francisco, Rita, Jeferson, Paula, Lu, Regina, Perpétua, Armando, Ana Cristina, Cristiane, Simone, Fátima Moreira, Perpétua, Cláudia, Ulisses, Fátima Piveta, Jorge Machado), pelo incentivo, apoio e amizade recebidos.

Aos meus colegas e amigos Anary, Sueli, Flávia, Carlos (magrinho) Alciléa, Marcos, Fred Cléber, , Teresa e Antônio. Em especial ao Sérgio Rabelo, que muito mais que um colega é um grande companheiro e amigo.

À Maria José, Daltro, Juremi, Danielle por todo apoio e amizade.

À Ana Rosa e à Leandra, ao pessoal da biologia e da nutrição da UERJ, pela hospitalidade recebida.

RESUMO

No município de Duque de Caxias, região metropolitana do Rio de Janeiro, localiza-se a Cidade dos Meninos (área de 19 milhões de m²). Nesta área funcionou até 1961 o Instituto de Malariologia, o qual fabricava inseticidas, como HCH (hexaclorociclohexano), DDT e arsenito de cobre, para uso em campanhas de erradicação de vetores da doença de Chagas e da malária.

Em 1989, constatou-se a presença de aproximadamente 350 ton. de HCH grau técnico abandonadas no local, o que pode representar sério risco para a saúde das cerca de 500 famílias que residem no local. Além disso, a disseminação dos contaminantes pelo ar, pelas águas e pelos produtos agropecuários comercializados pelos moradores, pode constituir um problema de saúde pública.

A área em questão, tem como única via de acesso, uma estrada de terra de cerca de 4 km que atravessa o terreno. Existem denúncias que esta estrada teria sido aterrada com resíduos de HCH, o que a tornaria um importante foco de disseminação de HCH através de material particulado disperso no ar .

Neste trabalho, foram realizadas análises das concentrações de α -, β -, γ - e δ -HCH no solo da estrada, em um ponto suspeito de ter sido aterrado com HCH e em 03 áreas do interior da Cidade dos Meninos destinada à construção de moradias. Os resultados indicam concentrações de HCH total nas áreas para realocação na ordem de dezenas de $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo.

Foi confirmado o aterro com resíduos de HCH no ponto suspeito, com concentração de HCH total de 8 mg/kg de solo.

A estrada apresenta distribuição irregular dos isômeros do HCH, confirmando o aterro pontual realizado em épocas passadas. Os valores de HCH total chegaram a 24 mg/kg no ponto de maior concentração.

A determinação analítica da concentração dos contaminantes no solo é necessária para que possam ser estudadas técnicas apropriadas para a remediação de cada área, uma vez que os isômeros do HCH apresentam risco para a saúde humana.

ABSTRACT

“Cidade dos Meninos” is located in Duque de Caxias Municipality, at Rio de Janeiro’s metropolitan area. The Institute of Malariology, a insecticide production plant, functioned there until 1961, producing HCH (hexachlorocyclohexane), DDT and copper arsenite, for use in public health campaigns for the eradication of vectors of Malaria and Chagas disease.

In 1989, it was discovered the existence of approximately 350 ton of technical grade HCH, left totally abandoned in this place, which represented a possibly serious risk for the health of 500 families residing in Cidade dos Meninos. Besides, the dissemination of pollutants by air, water and agricultural, cattle and dairy products commercialized by the residents could constitute a public health problem.

This area has a single way of access, an earth road of approximately 5 km that crosses the terrain. There are some evidences that this road was levelled with HCH residues, leading, possibly to an important focus of dissemination of HCH, through dispersion of particulate material in the air.

In this work, we performed an analysis of the α , β , γ and δ -HCH concentrations, by GC-ECD, in the road’s soil, in one point suspected of being levelled with HCH and in three areas located at Cidade dos Meninos, that are destined to the future construction of dwellings. The results indicate concentrations of total HCH in the order of tens of $\mu\text{g}/\text{Kg}/\text{soil}$.

The levelling with HCH residues was confirmed in the suspected point with a concentration of $8\text{mg}/\text{kg}/\text{soil}$ of total HCH.

The road presents an irregular distribution of HCH isomers, confirming the realization of punctual levelling years ago. Concentrations of total HCH reached $24\text{ mg}/\text{kg}$ at the point of maximum concentration.

The analytic determination of the concentration of soil pollutants is needed in order to study appropriate techniques to remedy each area, as HCH isomers present a risk to human’s health.

ÍNDICE

	Página
1 - Introdução	1
1.1 Cidade dos Meninos	3
1.1.1 Localização	3
1.1.2 Fisiografia	4
1.1.3 Histórico	5
1.2 Pesticidas	14
1.2.1 Inseticidas	16
1.3 HCH	19
1.3.1 Histórico	19
1.3.2 Propriedades físicas e químicas	20
1.3.3 Transporte e retenção no solo	23
1.3.4 Persistência	25
1.3.5 Concentrações residuais no meio ambiente	26
1.3.6 Toxicologia	34
1.3.7 Metabolismo	38
1.3.8 Legislação	40
2 - Justificativa	45
3 - Objetivos	46
4 - Metodologia	47
4.1 Elaboração dos planos de amostragem e coleta das amostras de solo	47
4.1.1 Estrada da Camboaba	48
4.1.2 Áreas para realocação residencial	51
4.1.3 Metodologia de Coleta de Solo	52
4.2 Preparo das amostras	55
4.3 Padronização das condições analíticas	57
4.3.1 Equipamentos, materiais e reagentes	57
4.3.2 Limpeza e teste da vidraria e dos reagentes	58
4.3.3 Preparo das soluções para extração e das soluções-padrão	59
4.4 Metodologia analítica	60
4.4.1 Extração dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH da matriz de solo	60
4.4.2 Purificação e concentração dos extratos de solo	60

4.5	Análise cromatográfica dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH	61
4.5.1	Condições cromatográficas	61
4.5.2	Curva de calibração para os isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH	63
4.5.3	Estudo da recuperação dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH	63
4.5.4	Análise e quantificação dos compostos estudados em amostras de solo	64
	5 – Resultados e discussão	65
5.1	Concentrações residuais de HCH total e dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH na estrada Camboaba	66
5.2	Áreas de realocação	75
5.3	Área de denúncia	81
	6 - Conclusões	88
6.1	Recomendações	90
6.2	Trabalhos futuros	90
	Referências bibliográficas	91
	Anexo 1	102
	Anexo 2	104

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro		Página
1.1	Relação entre doenças e os produtos fabricados na FPP (Cidade dos Meninos) para combater seus vetores	7
1.2	Pesticidas registrados no Brasil segundo a sua classe em 1998	15
1.3	Valores de vendas de praguicidas no Brasil (1991-1993) – valores em US\$ 1000 (sem ICMS)	16
1.4	Contribuição relativa dos diferentes isômeros no HCH técnico (%)	19
1.5	Propriedades físicas dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH	22
1.6	Concentrações de pesticidas organoclorados no ar ($\mu\text{g m}^{-3}$) em diferentes regiões do planeta	27
1.7	Concentrações de HCH total e DDT total em solos e águas de açudes da região de Haryana (Índia)	29
1.8	Concentrações de HCH total e DDT total em água, sedimentos, e peixes provenientes de açudes da Índia	29
1.9	Concentrações médias de HCH e DDT em vegetais cultivados ($\mu\text{g/kg}$) e fator de biomagnificação vegetais/solo em três áreas de Kampur (Índia)	30
1.10	OCPs detectados em amostras de couros de animais provenientes da África	30
1.11	Concentrações médias de HCHs em diversas matrizes no Egito ($\mu\text{g/kg}$)	31
1.12	Concentrações de HCH total e DDT total em diversas matrizes na Romênia	32
1.13	Concentração de HCHs no leite de mulheres de Nairobi (mg/kg de gordura)	33
1.14	Classificação dos pesticidas em função dos valores de DL50 aguda	34
1.15	Toxicidade aguda para ratos machos por via oral e ingestão diária aceitável para humanos (IDA)	34

1.16	Média (\pm SD) não ajustada pelo conteúdo lipídico, de organoclorados em amostras de fluido amniótico de mulheres com avançada idade materna	36
1.17	Níveis séricos de pesticidas organoclorados entre egípcios com câncer colo-retal ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	38
1.18	Medidas contra o uso do lindano adotadas por países da Europa	40
1.19	Valores limites para investigação detalhada de áreas contaminadas (USEPA)	42
1.20	Valores de referência para contaminações residuais de HCHs em solo (mg/kg peso seco) segundo a Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea	43
1.21	Estimativa de uso dos isômeros do HCH em ton/ano na Europa	44
4.1	Padrões analíticos de HCH	58
4.2	Programação de temperatura do forno do cromatógrafo	62
4.3	Valores de recuperação (%) e desvio padrão (S) para os isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH nas concentrações usadas nos estudos de recuperação	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela		Página
5.1	Concentrações residuais de HCH total (soma dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH) e dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial da estrada Camboaba	66
5.2	Concentrações de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$) na estrada Camboaba e em pontos de áreas residenciais próximas	71
5.3	Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 1	75
5.4	Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 3	76
5.5	Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 2	76
5.6	Concentração residual média de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial das Áreas 1, 2 e 3	78
5.7	Concentrações de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas 3 áreas de realocação e nos pontos da estrada Camboaba que situam-se na sua frente ou que as delimitam	81
5.8	Concentração residual dos isômeros do HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial do ponto denunciado da Cidade dos Meninos	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Localização da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ	3
1.2	Mapa da área da Cidade dos Meninos	4
1.3	Reação do HCH com óxido de cálcio	9
1.4	Pessoas transitando pela estrada Camboaba	12
1.5	Animais sendo conduzidos pela estrada Camboaba	12
1.6	Material particulado disperso no ar após a passagem de veículo pela estrada Camboaba	12
1.7	Isomeria de forma do HCH, conformação de barco e de cadeira	20
1.8	Isômeros de substituição estáveis do HCH	21
1.9	Metabolismo proposto para o γ -HCH em seres humanos	39
4.1	Vista parcial da Cidade dos Meninos	49
4.2	Plano de amostragem para a estrada Camboaba, Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ.	50
4.3	Plano de amostragem para a área 3	51
4.4	Plano de amostragem para área 1 e área 2	52
4.5	Coleta de amostra de solo na Estrada Camboaba com trado tipo parafuso	52
4.6	Trado tipo parafuso com amostra de solo aderida	53
4.7	Retirada de amostra de solo do trado	53
4.8	Amostra de solo pronta para ser embalada	53
4.9	Amostra de solo embalada em papel de alumínio	53
4.10	Amostra de solo sendo embalada com papel kraft	54
4.11	Etiquetagem da amostra de solo	54
4.12	Amostra de solo sendo ensacada	54
4.13	Limpeza do trado com escova	54
4.14	Limpeza do trado com acetona RP	54
4.15	Disposição do solo tamizado na bandeja de aço inoxidável	55
4.16	Esquema utilizado na quarteirização das amostras de solo	56
5.1	Concentrações residuais de HCH total (soma dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH) em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo superficial da estrada Camboaba em relação ao pórtico de entrada (0 metros)	68

5.2	Concentrações residuais dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial da estrada Camboaba, em relação ao pórtico de entrada	69
5.3	Concentrações residuais de HCH total (soma dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH) no solo superficial da estrada Camboaba ($\mu\text{g}/\text{kg}$) em relação ao pórtico de entrada (0 metros), excluindo os pontos 0770, 0840, e 1890 a 2170	72
5.4	Leito aplainado da Estrada Camboaba	73
5.5	Porcentagem dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH nos pontos da estrada Camboaba com concentração de HCH total maior do que 1000 mg/kg de solo	74
5.6	Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 1.	77
5.7	Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 2	77
5.8	Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 3.	77
5.9	Concentração residual média dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial das Áreas 1, 2 e 3	78
5.10	Concentração média de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo superficial) nos quadrantes de amostragem da Área 1	79
5.11	Concentração média de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo superficial) nos quadrantes de amostragem da Área 2	79
5.12	Concentração média de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo superficial) nos quadrantes de amostragem da Área 3	80
5.13	Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no ponto denunciado da Cidade dos Meninos, em relação a concentração de HCH total neste ponto	82
5.14	Concentração de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo superficial) nos focos secundários 1, 2 e 3	82

I - Introdução

A poluição ambiental é um subproduto indesejável da atividade humana, tendo sido relativamente insignificante até o aceleração do processo de urbanização. A industrialização e a agricultura intensiva, particularmente nas grandes áreas de monocultura, são responsáveis por introduzirem milhares de substâncias químicas no meio ambiente (Cordeiro, 1999). No início da década de 80, por exemplo, estimava-se que 85% dos pesticidas sintéticos existentes no mundo eram usados no setor agrário, enquanto 10% eram utilizados nos programas sanitários de luta contra vetores de doenças como malária, febre amarela, doença de Chagas, dengue, tifo, oncocercose, filariose, tripanosomias, esquistossomose, leishmaniose, entre outras (Henao, 1986).

Algumas dessas novas substâncias químicas são bastante nocivas para o meio ambiente. No entanto, ainda mais nociva é a má utilização, consciente ou inconsciente, que os seres humanos fazem delas. O uso extensivo de pesticidas pode causar problemas na saúde, tanto de seres humanos expostos ocupacionalmente, como de outros que, mesmo distantes do local de aplicação, venham a ingerir água e/ou comida contaminadas. Além disso, o uso indiscriminado de pesticidas pode causar danos aos ecossistemas e às numerosas espécies animais e vegetais que os compõem.

Os pesticidas são um importante meio de controle de pragas e doenças causadoras de baixa produtividade e, conseqüentemente, de danos econômicos à agricultura. Essas substâncias tornaram possível multiplicar a produção de grãos, contribuindo, juntamente com a urbanização e industrialização, para o aumento da expectativa e da qualidade de vida para um número muito grande de pessoas, principalmente nos países industrializados, embora também tenha ocasionado deterioração da qualidade de vida para alguns grupos populacionais, através quer de doenças ocupacionais, quer de moradias em locais próximos a indústrias e depósitos de resíduos perigosos, entre outros (Pearce *et al.* 1994).

A partir da constatação dos problemas de saúde ocasionados a trabalhadores expostos a substâncias químicas, de contaminação das populações residentes próximas às áreas industriais, de processos de extinção sofridos por populações de animais e da destruição de ecossistemas por acidentes ou descargas de resíduos tóxicos, iniciou-se o questionamento das aplicações do progresso das ciências sob um ponto de vista mais amplo, não envolvendo apenas os seres humanos, mas também outros seres sencientes e ecossistemas.

Alimentos, como frutas, vegetais e cereais, podem ser contaminados por tratamento direto com pesticidas ou por serem cultivados em campos contaminados. Produtos de origem animal podem apresentar concentrações residuais de pesticidas devido a traços dessas

substâncias em solo, água e rações. A ocorrência de resíduos em *commodities* alimentares é uma questão-chave de saúde pública (Hura, 1999).

Além disso, é usual, em áreas agrícolas, o uso de misturas de diversos produtos químicos para tratar culturas contra pragas, o que contribui para agravar o problema. Estudo realizado por Brega (1998) mostrou vários problemas clínicos e toxicológicos, característicos de intoxicação crônica, bem como aumento na frequência de aberrações cromossômicas em trabalhadores expostos a vários pesticidas diferentes conjuntamente.

Os problemas relacionados aos pesticidas não se limitam à sua aplicação, mas também à descoberta de locais onde foram abandonadas quantidades consideráveis desses produtos e/ou resíduos dos processos de fabricação.

A produção, transformação e deposição de rejeitos faz parte de quase toda atividade humana. Muitos desses rejeitos são, ou podem vir a ser, perigosos para os seres humanos e para o meio ambiente quando não dispostos adequadamente. As questões de gerenciamento de resíduos perigosos devem ser resolvidas sob uma ótica que não discrimine qualquer um dos atores envolvidos, sob pena de diminuir a credibilidade das decisões tomadas (Wynne, 1987).

Em 1989, foram encontradas nas ruínas da antiga Fábrica de Produtos Profiláticos (Duque de Caxias, RJ), 350 toneladas do inseticida hexaclorociclohexano (HCH) abandonadas a céu aberto. Esse local é considerado hoje como o principal foco de disseminação dos resíduos de pesticidas na região onde se localiza, denominada Cidade dos Meninos.

O presente trabalho apresenta os resultados das análises de solo superficial realizadas na Estrada Camboaba, em três áreas destinadas à realocação de moradores e de um ponto suspeito de ter sido aterrado com resíduos de HCH, na Cidade dos Meninos. Os dados analíticos gerados servirão de subsídios para o processo de gerenciamento e tomada de decisão quanto às medidas a serem adotadas no resguardo da saúde das pessoas que lá habitam, nos processos de remediação e no destino futuro de tal área.

1.1 - Cidade dos Meninos

1.1.1- Localização

A Cidade dos Meninos situa-se no km 13 da Av. Presidente Kennedy (antiga estrada Rio-Petrópolis), no Município de Duque de Caxias, estado do Rio de Janeiro. Está localizada na Baixada Fluminense, região situada entre o litoral e a encosta da Serra do Mar - localmente denominada Serra dos Órgãos (Figura 1.1).

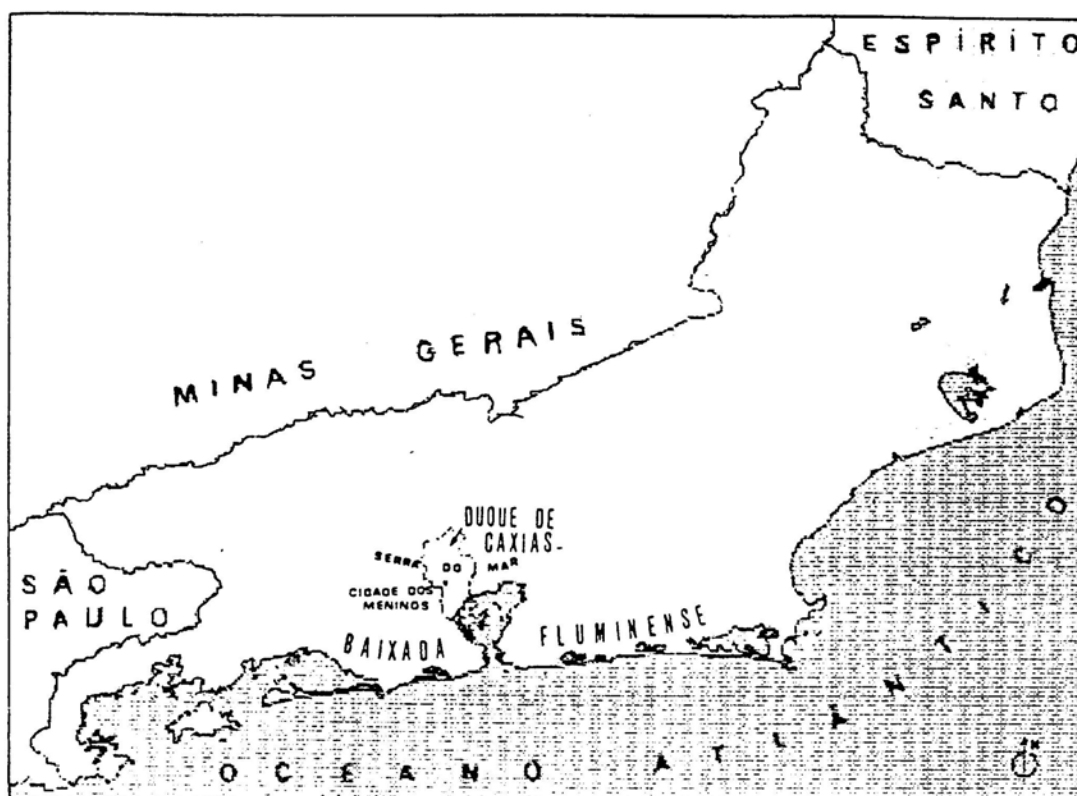


Figura 1.1 Localização da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias , RJ (Borges, 1996).

Em geral, a região apresenta-se topograficamente plana e, por estar compreendida na bacia do rio Iguaçu, entre os rios Capivari, Iguaçu e Pilar (figura 1.2.), está sujeita a alagamentos, desaguando na Baía da Guanabara (Barreto, 1998). Segundo moradores antigos da região, as áreas aterradas para a construção da estrada Camboaba e de outras edificações são as únicas não atingidas pelas águas durante os períodos de chuvas intensas.

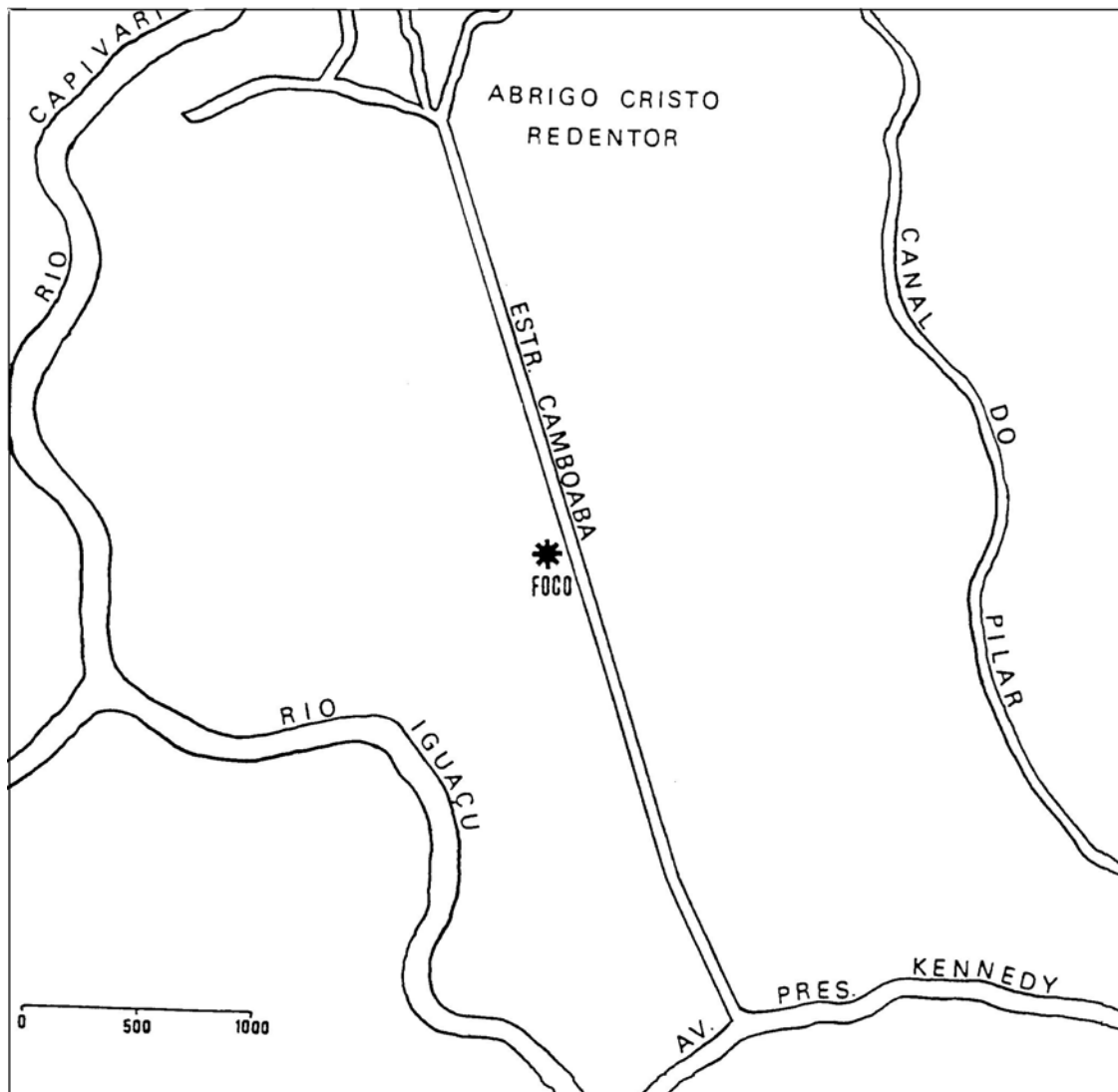


Figura 1.2 : Mapa da área da Cidade dos Meninos (Borges, 1996).

1.1.2 – Fisiografia

A Baixada Fluminense é constituída por áreas de restinga e aluviões fluviais, tabuleiros (Grupo Barreiras) e peneplanos pré-cambrianos. Em toda a região é comum a presença de cordões arenosos junto ao mar, barrando planícies pantanosas do interior, freqüentemente interrompidas pelas formações rochosas cristalinas que as apoiam. Os depósitos quaternários são formados por sedimentos flúvio-marinhos, restingas e aluviões fluviais. Na área em estudo afloram sedimentos fluviais, compreendendo depósitos dispostos em camadas irregulares na forma, extensão e espessura, apresentando-se lenticulares e variando quase sempre de maneira abrupta em relação à sua constituição granulométrica. Tal disposição se verifica tanto na direção vertical, quanto na horizontal, como conseqüência da variação rápida das condições de deposição. Nas épocas de maior energia de transporte são depositados os sedimentos mais grosseiros. As partículas mais finas decantam nas épocas de

menor energia, em várzeas ou planície de inundação, dando origem a depósitos de argila e de silte, uma vez que a velocidade de decantação é consideravelmente menor (Borges, 1996).

O solo da Cidade dos Meninos apresenta alternância entre argiloso e arenoso, em intercalações de espessura irregular e presença de lentes de um tipo de solo dentro de outro. O modelo geológico local é de aquífero livre, freático, composto por um sedimento bastante permeável sobre outro aquífero mais profundo, constituído por rochas pré-cambrianas; a recarga do aquífero superficial parece se dar quase que exclusivamente por infiltração de águas das chuvas, já que se constatou que esse aquífero alimenta o rio Capivari, afluente do rio Iguaçu, e não o contrário (Barreto, 1998).

O clima da região é tropical úmido, caracterizado por duas estações bem definidas (chuvosa e seca), tendo pluviosidade máxima no verão e mínima no inverno. Na região da Baía de Guanabara, a pluviosidade média anual varia de 1500 a 1750 mm. As médias térmicas anuais estão em torno de 24° C, sendo janeiro o mês mais quente. Os ventos predominantes têm direção nordeste, com velocidade média de 2 a 4 metros por segundo.(Oliveira, 1994 ; Borges, 1996).

1.1.3 – Histórico

Desde os anos 20, o local onde hoje se encontra a Cidade dos Meninos, tem sido utilizado para prestar assistência a pessoas menos favorecidas, com a criação, em 1923, pelo filântropo Levi Miranda do Abrigo Cristo Redentor para atender mendigos.

No início dos anos 40, uma área de 3 km², na qual se encontrava o referido Abrigo, foi cedida à então primeira-dama, Dona Darcy Vargas, para a instalação de um albergue a fim de dar assistência e educação profissional a meninas abandonadas, sendo em 1942 apresentado o projeto para a criação da Cidade das Meninas, o qual previa a ampliação do Abrigo Cristo Redentor (Enciclopédia Mirador Internacional, 1980 ; Braga, 1996).

Em 1947, Dona Darcy Vargas entregou o albergue à Fundação Abrigo Cristo Redentor que edificou quarenta pavilhões para a instalação da Cidade dos Meninos. Em 1949, foi inaugurado no interior da Cidade dos Meninos o Instituto de Malariologia, órgão pertencente ao então Ministério da Educação e Saúde, com o objetivo de tratar de problemas práticos surgidos nas campanhas de combate à malária, doença de Chagas e esquistossomose. O Instituto foi instalado em 8 dos 40 pavilhões do Abrigo.

Naquela época, o Brasil necessitava de grandes quantidades de hexaclorociclohexano (HCH), a um custo acessível, para conter a disseminação da doença de Chagas. Coincidindo com essa necessidade, a vinda ao Brasil do químico holandês Henk Kemp - detentor da patente do processo industrial de fabricação de HCH por catálise química à baixa temperatura - proporcionou as condições para a instalação de uma fábrica de HCH no país.

Em 1950, foi inaugurada na Cidade dos Meninos uma fábrica de HCH grau técnico para suprir de inseticida as campanhas de saúde pública que tentavam erradicar e controlar vários vetores de doenças transmissíveis por insetos.

No processo de fabricação do HCH grau técnico utilizava-se, como matérias-primas, o benzeno, produzido pela coqueria da Companhia Siderúrgica Nacional de Volta Redonda-RJ, e o cloro, que era fabricado pela Companhia Eletroquímica Fluminense de São Gonçalo-RJ. Em 1955, a interrupção da produção de cloro pela Companhia Eletroquímica obrigou o transporte desse produto desde São Paulo, o que aumentou os custos e acabou inviabilizando a fabricação do HCH, cuja produção foi encerrada em 1955 (Oliveira, 1994).

Em 1956, assumindo a direção do Departamento Nacional de Endemias Rurais, no cargo de Diretor do Serviço de Produtos Profiláticos, o Brigadeiro Bijos iniciou o processo de reativação da fábrica de HCH da Cidade dos Meninos, sendo denominada por ele de Fábrica de Produtos Profiláticos (FPP).

Bijos (1961) descreve a tentativa de reativar a produção de HCH no local, concluindo que esta não logrou êxito devido a problemas econômicos. Contudo, DDT e outros pesticidas foram produzidos na FPP até agosto de 1960. Durante seu funcionamento, a FPP produziu: HCH grau técnico, pasta de DDT, emulsionáveis, larvicidas, mosquicidas, rodenticidas e outros produtos que faziam parte de compostos utilizados no controle de doenças endêmicas. Os compostos principais e princípios ativos estão apresentados no Quadro 1.1 . Na Cidade dos Meninos, existiam também laboratórios destinados à produção de medicamentos.

Em 1960, por exigência do Ministério da Saúde, parte da produção dos produtos profiláticos foi transferida para Manguinhos.

Em janeiro de 1961, após a demissão do Brigadeiro Bijos, a Fábrica de Produtos Profiláticos da Cidade dos Meninos foi definitivamente desativada, ou melhor dizendo, abandonada, uma vez que os estoques de pesticidas, matérias-primas, sub-produtos, maquinários e móveis foram abandonados sem a adoção de normas de controle ou de segurança destinadas à proteção do patrimônio público, do ambiente e da população local (CECAB/FEEMA, 1991).

**Quadro 1.1 - Relação entre as doenças e os produtos fabricados na FPP
(Cidade dos Meninos) para combater seus vetores.**

Doença	Defensivo	Princípio Ativo
Malária	Inseticida	DDT
Febre Amarela	Inseticida	DDT
Filariose	Inseticida	HCH
Peste	Rodenticida	Fluoracetato
	Inseticida	HCH/DDT
Esquistossomose	Moluscocida	Pentaclorofenol
		Sulfato de cobre
Doença de Chagas	Inseticida	HCH
Leishmaniose	Inseticida	HCH

Fonte: Bijos, 1961.

Em maio de 1989, meios de comunicação da cidade do Rio de Janeiro (O Globo, 1989 ; Última Hora, 1989 ; Jornal do Brasil, 1989) denunciaram a comercialização de um pesticida organoclorado, conhecido como “pó-de-broca”, em uma feira popular do município de Duque de Caxias.

Esse fato chamou a atenção porque aquele composto, bem como todos os pesticidas organoclorados, foram declarados de uso restrito no Brasil pela portaria nº. 329 de 02 de setembro de 1985 do Ministério da Agricultura, a qual limitava o uso de pesticidas organoclorados ao combate de vetores de agentes etiológicos de moléstias (Brasil, 1985).

Devido às denúncias, investigações posteriores conduzidas pela Fundação Estadual do Meio Ambiente do Rio de Janeiro (FEEMA) concluíram que o "pó-de-broca" era proveniente da Cidade dos Meninos e que lá estavam presentes aproximadamente 350 toneladas de HCH grau técnico *in natura* (Oliveira, 1994).

Após essa constatação, foram realizados estudos preliminares pela FEEMA, em amostras de solo, frutas e vegetais obtidos na área. Através desses estudos, concluiu-se que todas as matrizes estavam contaminadas de HCH (CECAB / FEEMA, 1991).

Em 1990, após ser contatada pela Associação de Moradores da Cidade dos Meninos, a Procuradoria Geral do Estado e Meio Ambiente moveu uma ação contra o Ministério da Saúde (ao qual estava subordinada a Fábrica de Produtos Profiláticos), exigindo desse órgão o encaminhamento imediato das ações necessárias para a recuperação/o da área e preservação da saúde da população. O Ministério da Saúde, no entanto, não deu encaminhamento às ações necessárias para o saneamento do local, apesar de várias medidas terem sido sugeridas, na

ocasião, pela Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Até o momento, a população continua residindo no local.

Em dezembro de 1993, perante o Ministério Público Federal, foi celebrado um Termo de Compromisso de Ajustamento de Conduta e de Obrigações (1993) entre o Ministério do Meio Ambiente (MMA), Instituto Brasileiro do Meio-ambiente (IBAMA), Legião Brasileira de Assistência (LBA) - responsável pelo gerenciamento da Cidade dos Meninos como abrigo para jovens carentes, FEEMA, Município de Duque de Caxias, FIOCRUZ e Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), com o objetivo de resolver a situação da Cidade dos Meninos.

Por determinação do Ministério da Saúde, a FIOCRUZ realizou um amplo trabalho de levantamento para determinar as concentrações dos isômeros do HCH no solo de toda a área da Cidade dos Meninos. Nesse estudo, realizado por Oliveira (1994), foram encontradas concentrações residuais dos isômeros α -HCH, β -HCH, δ -HCH e γ -HCH da ordem de milhares de $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo em distâncias inferiores a 100 m das ruínas da fábrica (denominada de área foco) e concentrações da ordem de dezenas e centenas de $\mu\text{g}/\text{kg}$ para distâncias variando de 100 m a 2,5 km da área foco. Análises realizadas no lençol freático determinaram concentrações médias dos resíduos dos quatro isômeros do HCH de 0,6 $\mu\text{g}/\text{L}$. Concentrações máximas encontradas para o isômero gama foram, porém, inferiores ao limite admissível para água de poço potável, 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ para o γ -HCH, segundo a norma NT307 da FEEMA (Oliveira, 1984). Os dados acima apresentados, segundo Borges (1996) sugerem que a contaminação da área deve se dar principalmente pelo transporte pelo ar de material particulado que se deposita, seguido pela deposição de HCH volatilizado.

No Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH) da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) foi realizada uma avaliação do nível de contaminação por HCH de moradores do local. Em 1990, foram examinadas 44 pessoas que residiam próximas à área foco, sendo encontradas concentrações residuais de HCH no plasma sanguíneo dessas pessoas até 63 vezes maiores que as observadas em indivíduos não expostos, com concentrações de α -HCH variando de 0,16 a 15,67 $\mu\text{g}/\text{L}$ e de 1,09 a 207,30 $\mu\text{g}/\text{L}$ para o β -HCH. Esses resultados motivaram a realização de uma segunda etapa desse estudo, realizada em 1993, onde foram analisados os soros sanguíneos de 180 crianças e adolescentes de 5 a 18 anos de idade que residiam no Abrigo Cristo Redentor; 25% das amostras analisadas acusaram a presença do isômero β -HCH (Braga, 1996), sendo que os valores médios desse isômero no sangue variaram de não detectado ($\text{LD}=0,48 \mu\text{g}/\text{L}$) a 8,22 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Em agosto de 1995, após o término das análises iniciais das amostras de solo, água e sangue, o Ministério da Saúde reconheceu a gravidade da situação e contratou uma empresa privada (NORTOX S.A.) com o objetivo de descontaminar a área da antiga fábrica e adjacências, área foco.

A metodologia de descontaminação adotada pela empresa contratada foi a desidrocloração em meio alcalino dos compostos organoclorados presentes, o que corresponde à perda de HCl pelos compostos clorados iniciais, resultando na formação de diversos compostos intermediários tais como triclorobenzenos, além de cloreto de cálcio e água, como pode ser observado na equação química apresentada na Figura 1.3 (Bastos, 1999). No entanto, para efetivar a descontaminação, a reação deveria prosseguir com a transformação dos produtos intermediários em dióxido de carbono, água e cloreto de cálcio.

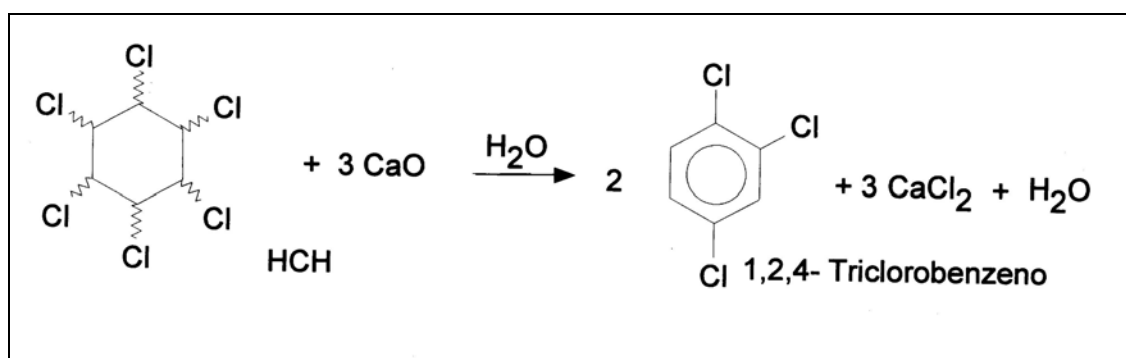


Figura 1.3 – Reação do HCH com óxido de cálcio (Nortox, 1985).

A alcalinidade necessária para a reação deveria ser obtida através da adição de óxido de cálcio (CaO, cal virgem) ao solo contaminado na proporção de 100 a 200 kg/ton de solo (NORTOX, 1985).

Em setembro de 1985, antes de realizar o tratamento sugerido, a NORTOX S.A. retirou uma amostra de solo e analisou-a para o isômero γ -HCH, obtendo um resultado de 9,00%(p/p). Após 3 meses da aplicação de cal à área contaminada, a referida empresa emitiu laudo onde informava que o processo utilizado para descontaminação do local, havia promovido a descontaminação de 98% do isômero γ -HCH em um determinado ponto amostrado e redução de cerca de 99,4% do mesmo composto em outros pontos de coleta dentro da área tratada. Considerou, então, que as quantidades remanescentes de HCH não mais representavam riscos para a população e o meio ambiente (NORTOX, 1985).

Entretanto, Bastos (1999), concluiu que, contrariamente ao laudo emitido por aquela empresa responsável pelo tratamento, a área continuava contaminada e as concentrações residuais dos isômeros α -HCH, β -HCH, γ -HCH, e δ -HCH permaneciam elevadas, em concentrações de milhares de mg/kg de solo, na seguinte ordem : $\beta > \alpha > \gamma > \delta$.

Além disso, o referido autor relata que anteriormente ao tratamento, a área foco apresentava um perfil de contaminação estável devido ao acúmulo pontual de depósitos de pesticidas. Após a mistura mecânica do solo contaminado com o calcário, houve distribuição dos contaminantes, o que provocou aumento em até 16 vezes da área anteriormente descrita. O estudo encontrou também DDT e diversos outros produtos organoclorados, provavelmente originários de processos de degradação química ou biológica do HCH. Em suma, o tratamento efetuado não foi eficiente para a remediação da área, pelo contrário, só agravou o problema e a área continua sendo um foco de disseminação de compostos organoclorados.

Em estudo da contaminação das águas subterrâneas, Borges (1996) concluiu que os 4 isômeros do HCH, em particular o γ -HCH, têm baixa mobilidade no solo daquela área. Os ensaios realizados sugeriram que o isômero alfa, de maior mobilidade, não alcançou, no subsolo, distâncias maiores que poucos metros a partir da fonte, ao longo dos 40 anos de existência do depósito. Conseqüentemente, a contaminação superficial encontrada a grandes distâncias do foco não é resultado do transporte através do solo e, dessa forma, não é um indicativo da contaminação da água subterrânea da região.

Em setembro de 1997, o então Ministro da Previdência Social, Reinhold Stephanes, e o Secretário Estadual da Habitação, Ayrton Xerez, reuniram-se para definir detalhes para a cessão da Cidade dos Meninos para a construção de 50.000 unidades residenciais (O Globo, 1997).

Em 21/11/1997, o Ministério Público Federal propôs Ação Civil Pública contra a União Federal na qual a procuradora Geisa de Assis Rodrigues (1997) salientava que:

“Em dezembro de 1994 a Procuradoria Geral da República já detectava diversos entraves entre o Ministério da Saúde e as entidades técnicas que propuseram-se a encontrar uma solução para a descontaminação da área ...”

“Em 23/09/97 o Ministro Reinhold Stephanes oficiou ao Presidente da Petrobrás, onde se destaca o seguinte trecho: ‘Com o interesse expresso pelo Senhor Governador do Estado do Rio de Janeiro, através de expediente a mim dirigido, acompanhado de proposta de ocupação social do terreno, delego a Petrobrás ...’”

*“É função institucional do Ministério Público, promover a Ação Civil Pública para a proteção do meio ambiente e de outros interesses difusos e coletivos de conformidade com o art. 129, III, o que **in casu**, representa a proteção do direito do cidadão à vida e à saúde, concomitante com a regeneração do meio ambiente e biota da área contaminada.”*

“A Carta Magna eleva o Meio Ambiente à categoria dos Direitos e Garantias Fundamentais, depreendendo-se do art. 225 a sua essencialidade à sadia qualidade de vida, o que não resta respeitada na área em questão.”

Pelo arrazoado da Procuradora, pode-se constatar a existência de diversos interesses pela área da Cidade dos Meninos, além da incorporação legal da preocupação com o meio ambiente pela legislação brasileira.

A juíza federal Salete Maccalóz (1997), responsável pelo julgamento do processo, deferiu a liminar acima pleiteada, destacando, entre outros pontos, que :

“A existência de material tóxico, ao alcance das pessoas em próprio Nacional, é uma situação de grave risco também para a economia pública, não apenas para a ecologia: as pessoas contaminadas podem exigir indenização da UNIÃO FEDERAL, fundada em sua omissão e irresponsabilidade.”

Como resposta à ordem judicial, em junho de 1998, foi realizado na FIOCRUZ seminário sobre a Cidade dos Meninos, com participação da FEEMA, PUC/RJ, UFRJ, PETROBRAS, IBAMA e MMA. No encerramento desse encontro foi elaborado documento com indicações das medidas a serem tomadas a curto e a médio prazo, em relação à área em pauta. Dentre as medidas propostas, incluem-se o estudo da contaminação da estrada de terra que atravessa a área (estrada Camboaba) e de outros possíveis focos de contaminação. Estudos mais detalhados ao longo de toda a extensão dessa estrada são necessários devido aos depoimentos de antigos funcionários e moradores da área, os quais afirmam que a estrada foi aterrada com rejeitos da produção de HCH grau técnico e aos resultados preliminares de Oliveira (FIOCRUZ, 1998).

A estrada Camboaba é a principal via de acesso à área administrativa e às moradias para a população residente na Cidade dos Meninos (cerca de 2000 pessoas), para as pessoas que para lá se dirigem pelas mais variadas razões (Figura 1.4), bem como para o trânsito de veículos e animais (Figura 1.5). A determinação do seu grau de contaminação é essencial para resguardar a saúde dos seus usuários, bem como para estabelecer medidas que evitem a dispersão de seus possíveis contaminantes, evitando que a estrada funcione como um foco de disseminação de compostos organoclorados através de material particulado (Figura 1.6), lixiviação e evaporação.



Figura 1.4 – Pessoas transitando pela estrada Camboaba



Figura 1.5 – Animais sendo conduzidos pela estrada Camboaba



Figura 1.6 – Material particulado disperso no ar após a passagem de veículo pela estrada Camboaba

Devido a sua alta lipossolubilidade os compostos organoclorados têm a capacidade de se bioacumularem nos tecidos gordurosos dos animais e serem parcialmente eliminados no leite, (Martinez, 1997) sêmen e urina (DHHS, 1999). Por essa razão, foram realizados estudos em leite de gado criado na Cidade dos Meninos e de seres humano lá residentes.

O trabalho de Mello (1999), realizado entre 1997 e 1999, encontrou contaminação por de β -HCH e DDT em amostras, tanto de leite materno de mães residentes na Cidade dos Meninos, como no leite de vacas que pastam nessa mesma área. As amostras de leite materno apresentaram valores de HCH total entre 0,3148 e 4,3804 mg/Kg de gordura. Os valores encontrados para a ingestão diária estimada (IDE) do leite materno pelos lactentes da Cidade dos Meninos foram 20 vezes maiores do que os da ingestão diária aceitável (IDA) estabelecida pela FAO/OMS. Os níveis DDT em leite materno e os de HCH e DDT nas duas matrizes pesquisadas não ultrapassaram os valores da IDA.

Em agosto de 1999 foi realizado na FEEMA um *workshop* envolvendo os signatários do Termo de Compromisso de Ajustamento de Conduta e de Obrigações, com o objetivo de formar um grupo de trabalho para discutir possíveis intervenções na Cidade dos Meninos.

Como resultado desse encontro vários trabalhos estão sendo desenvolvidos por técnicos do Governo do Estado do Rio de Janeiro (através de várias Secretarias e da FEEMA), FIOCRUZ, PUC-RJ, prefeitura de Duque de Caxias, técnicos do Ministério da Saúde.

Dentre algumas das medidas já tomadas, deve-se salientar a decisão de remover dez famílias residentes na proximidade da área principal de contaminação - área foco - fundamentada no Princípio da Precaução (FIOCRUZ, MS, FEEMA, 2000).

Conforme Freitas (1998), “o Princípio da Precaução caracteriza-se por requerer que as decisões acerca dos processos industriais e produtos perigosos sejam deslocadas da ponta final do processo - ou seja, quando uma inovação tecnológica já é empregada em larga escala social - para a ponta inicial do processo - ou seja, quando uma inovação tecnológica ainda se encontra em teste para avaliar seu desempenho em termos de eficácia e segurança”.

A remoção dessas famílias, além de afastá-las da área de maior concentração de compostos organoclorados, permitirá nova intervenção na área foco sem expô-las aos riscos decorrentes do emprego de outras técnicas de remediação.

A Associação de Moradores da Cidade dos Meninos indicou três áreas para onde as famílias residentes próximas à área foco aceitavam ser removidas. Antes de iniciar qualquer obra, o Ministério da Saúde solicitou que fosse realizado um estudo para determinar o grau de contaminação dessas áreas, para evitar que as novas residências fossem construídas em locais com grau de contaminação inaceitável para habitação.

No *workshop* anteriormente referido, foi reafirmada também a necessidade prioritária de estudo da estrada Camboaba, bem como de outros possíveis focos de contaminação secundária, para que as medidas de remediação que venham a ser tomadas levem em consideração a existência de outras fontes de disseminação de poluentes organoclorados, especialmente o HCH.

1.2. - Pesticidas

Um pesticida é definido pelo “Food and Environment Protection Act (1985)” como qualquer substância, mistura ou organismo produzido ou usado para destruir qualquer peste (Eke,1996).

Para o Codex Alimentarius (1984) , defensivos agrícolas, praguicidas, pesticidas e biocidas são denominações dadas a substâncias químicas que são utilizadas para prevenir, destruir ou controlar alguma peste, incluindo vetores de doenças humanas ou de animais; espécies não desejadas de plantas ou animais que causam danos ou que interferem com a produção, estocagem, transporte ou comercialização de alimentos. Estão incluídos, também, nesses produtos os reguladores de crescimento de plantas, desfoliantes, dessecantes ou agentes para prevenção da queda prematura de frutos.

No início do século 20, investigações com pesticidas químicos levaram ao uso, na agricultura, de compostos contendo elementos como enxofre, arsênico, mercúrio, chumbo e outros metais. Entre as duas grandes guerras, o desenvolvimento da indústria de cloro-soda proporcionou grande quantidade de matérias-primas para a produção em massa de moléculas orgânicas cloradas, entre as quais se encontram aquelas usadas como pesticidas. Em 1932, foi descoberto o herbicida 2,4-D e, em 1933, os inseticidas BHC e HCH. O DDT foi desenvolvido e aplicado como inseticida a partir de 1939. A preocupação com danos ambientais, contudo, é cada vez maior, já que somente uma pequena percentagem do ingrediente ativo do pesticida atinge o organismo alvo; o restante permanece no solo, é vaporizado para a atmosfera ou é carregado pelas águas. (Turnbull, 1996).

A toxicidade seletiva dos pesticidas é extremamente desejável; entretanto, todos podem produzir, pelo menos, alguma toxicidade nos seres humanos (Kloassem, 1996).

Amr (1999) realizou amplo estudo com 300 trabalhadores (formuladores) de 2 fábricas de pesticidas e com 300 aplicadores de pesticidas em lavouras, em três diferentes vilas do Egito. Os formuladores tinham sido expostos a organoclorados, organofosforados, piretróides e carbamatos num período de 5 a 25 anos, os aplicadores trabalhavam em lavouras de

algodão, realizando três aplicações anuais de diferentes tipos de pesticidas, com um tempo de trabalho de 5 a 15 anos. Os resultados do referido autor revelaram neuritis periférica (>40%), manifestações psiquiátricas (>40%), distúrbios eletroencefalográficos (>25%) e disfunção hepato-renal (>80%) no conjunto dos dois grupos estudados. Efeitos citogenéticos também foram confirmados pela medida de aberrações cromossômicas (duas vezes maiores nos trabalhadores expostos do que no grupo controle). Esses sintomas podem ser devidos a efeitos diretos dos pesticidas no sistema nervoso e/ou efeitos no metabolismo de hormônios, elementos traços e enzimas.

No Brasil, os pesticidas registrados no Ministério da Agricultura e Abastecimento estão classificados segundo o Quadro 1.2.

Quadro 1.2 Pesticidas Registrados no Brasil segundo a sua classe em 1998.

CLASSE	<i>Número de compostos</i>
Acaricida	259
Adesivo	4
Adjuvante	28
Bactericida	19
Cupinicida	3
Espalhante adesivo	30
Estimulante	4
Estimulante de crescimento	1
Estimulante vegetativo	1
Feromônio	5
Formicida	33
Fumigante	6
Fungicida	343
Herbicida	426
Herbicida pós-emergência	123
Herbicida pré-emergência	106
Inseticidas	545
Inseticida biológico	11
Maturador	1
Moluscicida	4

Fonte : AGROFIT, 1998

Não existem dados estatísticos oficiais a respeito do uso atual de pesticidas no Brasil. O valor das vendas, entretanto, nos dá uma indicação da escala em que são aplicados. De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Defensivos Agrícolas (SINDAG), foram vendidos em 1995, no Brasil, aproximadamente 834,1 milhões de dólares de herbicidas, mais de 3 vezes o valor dos inseticidas (Quadro 1.3). As culturas responsáveis por este elevado consumo são, principalmente, soja (que responde por quase metade do valor total de vendas), cana-de-açúcar, milho e arroz (Midio, 1997).

Quadro 1.3 Valores de vendas de praguicidas no Brasil (1991-1993) - valor em US\$ 1.000 (sem ICMS) .

Praguicidas	1993	1994	1995
Herbicidas	588.597	775.762	834.085
Inseticidas	195.894	300.246	336.779
Fungicidas	166.384	211.080	226.384
Acaricidas	73.816	90.826	98.389
Outros	25.120	26.133	39.612
Total	1.049.811	1.404.047	1.535.249

Adaptado de Midio, 1997.

1.2.1 - Inseticidas

O uso de inseticidas na agricultura cresceu tremendamente desde a Segunda Guerra Mundial. Embora a indústria voltada para a agricultura seja a principal usuária dos inseticidas, outras indústrias também usam grandes quantidades; além disso, o uso externo nos domicílios é substancial. Os resíduos de inseticidas geralmente permanecem no produto e as pessoas são expostas a níveis baixos de substâncias químicas nos alimentos. Numerosos envenenamentos agudos por inseticidas resultaram da ingestão de alimentos que foram grosseiramente contaminados durante armazenamento ou transporte. Os inseticidas usados nos lares e jardins já causaram envenenamento acidental de crianças pequenas (Kloassen, 1996).

Da metade da década de 40 até a metade da década de 60, os organoclorados foram amplamente usados na agricultura e em programas de controle da malária. Por serem quimicamente estáveis e possuírem alta persistência, foram considerados inseticidas altamente eficientes. Esses inseticidas incluem os derivados clorados do etano, dos quais o DDT é o mais conhecido; os ciclodienos, incluindo clordano, aldrin, dieldrin, heptaclor e endrin; e outros compostos como hexaclorociclohexanos, dos quais o lindano é o isômero ativo,

toxafeno, mirex e clorodecona. Eles agem sobre os insetos mediante uma ação de contato e ingestão (Salazar, 1998).

O DDT (2,2,bis(p-clorofenil) 1,1,1-tricloroetano) foi um dos compostos organoclorados mais amplamente utilizado no mundo, chegou a ser comparado com a penicilina, visto que seu uso, na fumigação de milhares de soldados e civis durante a II, guerra salvou populações inteiras do tifo e de outras doenças provenientes de insetos (Casarett, 1999). Era considerado tão seguro que até shows de televisão mostravam a borrifação de mulheres e crianças com esse produto (Eke, 1996). No entanto, em não mais do que 20 anos, passou da condição de herói à de vilão.

O que parecia uma descoberta milagrosa, começou a tornar-se aos poucos fonte de preocupações. A obra de Rachel Carson, “Primavera Silenciosa”, de 1962, aponta para os danos ambientais causados por esses compostos, como a fragilização das cascas dos ovos de muitas espécies de pássaros, em razão da contaminação por DDT e seus metabólitos. Hoje em dia já está comprovado que eles afetam o metabolismo do cálcio (Turnbull, 1996 ; Kloassem, 1996 ; Casarett, 1999).

Em seqüência, surgiram outros trabalhos que enfocaram tanto o impacto ambiental como os possíveis danos à saúde humana, ocasionados por esses compostos. Como conclusão desse processo, o uso dos organoclorados foi restrito e/ou proibido em diversos países.

Devido a sua alta lipossolubilidade e baixa velocidade de biotransformação e degradação, essas substâncias podem ser acumuladas em partículas biológicas, particularmente detritos orgânicos e, em seqüência, serem incorporadas nos tecidos graxos de animais através da cadeia alimentar, produzindo dessa forma um efeito de biomagnificação A adsorção de contaminantes por vegetais em crescimento também tem sido proposta como um processo de bioacumulação (Turnbull, 1996).

Bioacumulação é o processo pelo qual um animal, ao ingerir alimentos contaminados com substâncias que possuem baixa capacidade de eliminação, aumenta a concentração dessa substância no seu organismo com o passar do tempo. Quando existe um processo de bioacumulação ao longo dos diversos elos da cadeia alimentar, dizemos que ocorre um processo de biomagnificação, ou seja, quanto mais elevado o nível trófico na cadeia alimentar, mais contaminada se encontra a espécie.

A principal rota de exposição humana a pesticidas organoclorados é através dos alimentos (Mukherjere, 1996). Os mamíferos armazenam essas substâncias na reserva de gordura do organismo e, devido ao equilíbrio existente entre gordura e lipídeos do sangue, os pesticidas circulam pelo corpo do animal, sendo parcialmente eliminados no leite (Martínez, 1997).

A bioacumulação de poluentes orgânicos lipofílicos adsorvidos aos sedimentos por moluscos é outra importante rota de entrada na cadeia alimentar (Novak, 1989).

Juntamente com os mamíferos marinhos, que ocupam posição no topo da cadeia alimentar dos oceanos, espécies que sazonalmente estocam e depois utilizam reservas de gordura, como as hibernantes ou animais migratórios, têm sido afetadas pelos organoclorados devido à sua bioacumulação (Turnbull, 1996).

Com base na perspectiva de seus riscos e efeitos, a partir da década de 70 o uso do DDT foi sendo restrito à saúde pública e, posteriormente banido, em diversos países.

Devido ao grande número de trabalhos que relacionaram problemas de saúde com compostos organoclorados, o Centro Internacional de Investigações sobre o Câncer (CIIC) classificou o DDT e o HCH como “possivelmente carcinogênicos para o ser humano” (OMS, 1992).

Dich e colaboradores (1997) argumentam que existem indícios de que os pesticidas organoclorados possam atuar como promotores ativos de câncer, isto é, não induzem o evento genético que participa do estágio de iniciação do câncer, mas potencializam ou promovem a expansão clonal das células iniciadas.

Outros estudos levantam suspeitas quanto à possível ação dos compostos organoclorados como desreguladores endócrinos, ou seja, substâncias capazes de mimetizar a ação de hormônios e assim alterar diversas funções orgânicas, principalmente as de caráter reprodutor. Evidências experimentais mostram que compostos organoclorados com propriedades estrogênicas podem agir como carcinogênicos em animais (Davis et al., 1993).

Os compostos organoclorados têm sido considerados como possíveis determinantes do aumento da incidência de anormalidades na reprodução masculina da vida selvagem e de um suposto decréscimo em contagem de espermatozoides humanos. Segundo Keice e colaboradores (1995), o DDE (derivado mais persistente do DDT), tem demonstrado agir como potente antagonista nos receptores de androgênio, em estudos experimentais com ratos machos.

Estudo ecológico realizado por Cocco (1997), utilizando dados já publicados em 27 países e 17 estados norte-americanos entre 1992 e 1995, não encontrou decréscimo estatisticamente significativo, na contagem de espermatozoides humanos e taxa de nascimentos de crianças, em relação à concentração de p,p'-DDE em cascas de árvores.

Os organoclorados persistentes são considerados poluentes universais. Sua característica comum é a distribuição global, devido ao longo tempo de distribuição na atmosfera, predominantemente na fase vapor. Os resíduos aéreos tendem a entrar em equilíbrio com outros meios, como águas superficiais, material particulado em suspensão e tecidos biológicos (Turnbull, 1996).

1.3 - HCH

1.3.1 - Histórico

O 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (HCH) possui fórmula molecular $C_6H_6Cl_6$ e peso molecular de 290,83 (WHO, 1992). Foi sintetizado pela primeira vez na França, em 1825, por Michael Faraday, ao reagir cloro com benzeno na presença de luz solar. Em 1912, Van der Linden descobriu quatro isômeros do HCH. As propriedades inseticidas do isômero gama foram descobertas por Dupire e Rancourt na França e por Slade *et al.*, na Inglaterra por volta de 1942 (Mariconi, 1976).

Esse composto foi inicialmente produzido como uma mistura de isômeros, conhecida como HCH técnico, com as seguintes percentagens: α -HCH, 55-70%; β -HCH, 5-14%; γ -HCH, 10-18%; δ -HCH, 6-10%; e ϵ -HCH, 3-4%. Subseqüentemente foi descoberto que somente o isômero gama, conhecido como lindano, possui atividade inseticida, o que levou à restrição do HCH técnico em alguns países. O lindano, produto constituído em mais de 99% pelo isômero gama do HCH, permanece licenciado para uso, principalmente em alguns países em desenvolvimento (Turnbull, 1996).

O Quadro 1.4 mostra as composições de diversos HCHs técnicos.

Quadro 1.4 : Contribuição relativa dos diferentes isômeros no HCH técnico (%)

Referência	α	β	γ	δ	ϵ
UNEP (1995)	55-80	-	-	-	1-2
Hayes (1982)	55-80	5-14	8-15	2-16	1-5
VonEichler(1983)	65-70	7-10	14-15	6-10	
Kutz et al.(1991)	60-70	5-12	10-15	6-10	3-4
Metcalf (1995)	55-80	5-14	8-15	2-16	3-5
ECDIN (1998)	65-70	5-6	13-15	6	-

Adaptado de Breivik, 1999.

Na fábrica do antigo Instituto de Malariologia da Cidade dos Meninos, o HCH, era produzido pela reação do benzeno com o cloro líquido na presença de hidróxido de sódio a 30% e gelo, para o resfriamento do sistema reacional (Oliveira, 1994).

O HCH foi extensivamente usado na preservação de madeiras, para controle de insetos na agricultura e no reflorestamento, na saúde pública e na medicina humana (Turnbull, 1996).

No Brasil, o HCH estava presente em numerosas formulações comerciais na forma de pó, pó molhável, concentrado emulsionável, granulado, solução, formulação em óleos e aerossol. Na agricultura, era recomendado para controlar infestações de besouros, brocas, berrinhos, cupins, cigarrinhas, gafanhotos, formigas, moscas, mosquitos, algumas lagartas e alguns percevejos (Salazar,1998). Devido ao seu uso no combate à broca em plantações de café, o HCH é conhecido como “pó-de-broca” (CECAB/FEEMA, 1991).

Em 1985, os compostos organoclorados foram declarados de uso restrito no Brasil pela portaria nº. 329 de 02 de setembro do Ministério da Agricultura, a qual limitava o uso de pesticidas organoclorados ao combate a vetores de agentes etiológicos de moléstias (Brasil, 1985).

1.3.2 – Propriedades físicas e químicas

O lindano puro é um sólido cristalino, incolor e com cheiro muito fraco ou inodoro. O odor característico do HCH de grau técnico é atribuído a impurezas, particularmente ao heptaclorociclohexano. É fabricado, em geral, através da síntese de benzeno e cloro na presença de luz ultravioleta (WHO, 1991).

Devido a sua estrutura química, o HCH possibilita dois tipos de isomeria: isomeria de anel e isomeria de substituição. Com relação à isomeria de anel, pode adotar conformação de barco ou de cadeira, sendo esta última a mais estável, uma vez que os átomos de carbono das posições 1, 3 e 5 permanecem em um mesmo plano e os outros num plano paralelo ao primeiro (Figura 1.7).

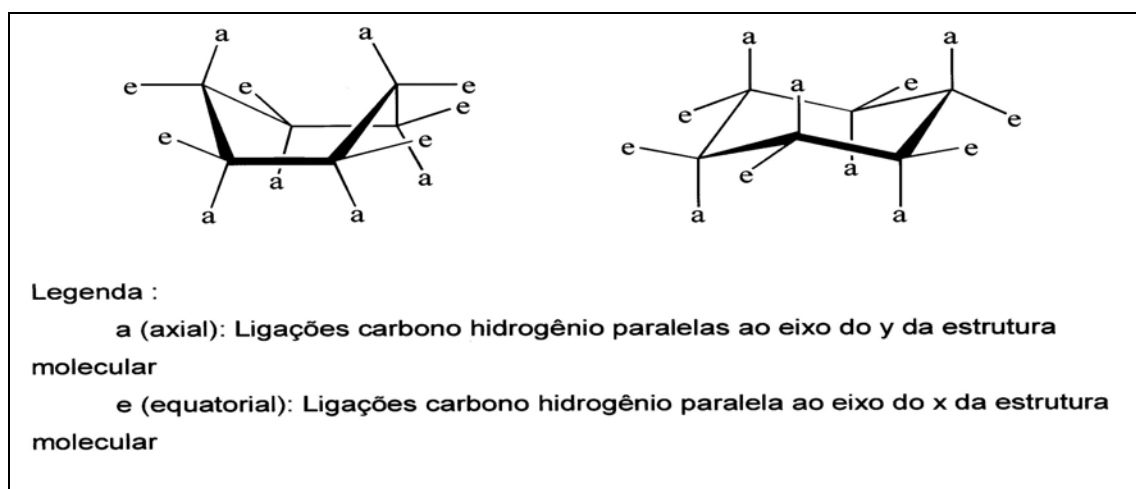


Figura 1.7 – Isomeria de forma do HCH, conformações de barco e de cadeira (Brooks, 1974).

Quadro 1.5 Propriedades físicas dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH

Propriedade		α	β	γ	δ
Ponto de Fusão °C ^a		159-160	314-315	112.5	141-142
Ponto de Ebulição °C ^a		288 a 760 mmHg	60 a 0,5 mmHg	323.4 a 760 mmHg	60 a 0.33 mmHg
Pressão de Vapor (mm de Hg a 20°C) ^a		0.02	2.8×10^{-7}	9.4×10^{-6}	1.7×10^{-5}
Densidade (g/cm ³) ^a		1.87 a 20°C	1.89	1.89 a 19°C	-----
Coeficiente de partição n-octanol/água(logKow)		3,82 ^b	3,80 ^b	3,2-3,7 ^b	2.8 , 4.14 ^a
S o l u b i l i d a d e ^(c)	Acetona (20°C, g/100g)	13.9	10.3	43.5	71.1
	Benzeno (20°C, g/100g)	9.9	1.9	28.8	41.1
	Etanol (20°C, g/ 100g)	1.8	1.1	6.4	24.2
	Água (25°C, mg/L)	1.63	0.7	7.9	21.3

Adaptado de: DHHS-USA, 1999^a , WHO, 1992.^b , Braga, 1996^c .

A desidrocloração do HCH é acelerada pela água na presença de luz e/ou bases. Admite-se que o primeiro produto da remoção de HCl é o pentaclorociclohexano, que depois se transforma em tetraclorociclohexano e triclorobenzenos (WHO, 1991).

O HCH sofre degradação térmica gerando 1,2,4-triclorobenzeno, que é um intermediário da produção do 2,4,5-ácido triclorofenoxiacético e do 2,5-dicloro-4-bromofenol. Em meio ácido, o HCH é reduzido a benzeno por resíduos de zinco (Feidieker *et al.*, 1995).

O HCH reage lentamente com cloro, podendo obter-se undecaclorociclohexano (C₆HCl₁₁). Reage também com sulfetos e tiocianatos dos metais alcalinos e alguns outros compostos (Melnikov, 1971).

1.3.3 - Transporte e retenção no solo

Solos são matrizes complexas, sistemas dinâmicos nos quais ocorre um quase incontável número de processos. O comportamento de um pesticida orgânico adicionado ao solo é grandemente influenciado pela composição e características deste solo, tais como pH, microorganismos presentes, conteúdo de água, etc. A quantidade, tipo e modelo de distribuição de argila são provavelmente as mais importantes propriedades do solo. Juntamente com a argila, a matéria orgânica é o principal constituinte do solo responsável pela sua interação com os compostos orgânicos. Ela é constituída principalmente de ácidos húmicos e fúlvicos que devido a seus grupos funcionais tais como carboxila e hidroxilas fenólicas facilitam essas interações. As ligações podem ocorrer por covalência, formação de complexos, formação de pontes de hidrogênio ou interações de van der Waals. (Picó,1994).

A sorção hidrofóbica é um mecanismo de retenção de substâncias orgânicas (principalmente compostos apolares) na matéria orgânica do solo. É caracterizada pelo processo de distribuição da substância orgânica entre duas fases (solução do solo/matéria orgânica do solo) por diferença de solubilidade. A matéria orgânica do solo age como um meio solubilizante e concentrador para as substâncias orgânicas dissolvidas na água (como os inseticidas organoclorados) de forma análoga a um solvente orgânico. Quanto menos polar for o composto, maior será a sua tendência a ser particionado na fase orgânica a partir da água (Yong *et al.*,1992).

O transporte de substâncias orgânicas no solo é controlado pelo teor de matéria orgânica deste, uma vez que a sorção destas substâncias ocorre principalmente nesta fase orgânica. Em solos não saturados ou secos e no caso de solos com baixo teor de matéria orgânica, a fração argila e o óxido de ferro livre passam a ter importância. Em geral, teores maiores de matéria orgânica são encontrados apenas em solos superficiais, diminuindo bruscamente o seu teor com a profundidade (Borges, 1996).

Wahid & Sethunathan (1979) estudaram experimentalmente a sorção e dessorção dos isômeros α -, β - e γ - HCH em doze solos com características físicas e químicas diferentes e concluíram que a sorção aumenta com o aumento do teor de matéria orgânica do solo e a dessorção diminui a medida que aumenta este teor de matéria orgânica.

As diferentes condições de aeração do solo também influenciam a sorção do HCH. Wahid & Sethunathan (1980) observaram que a sorção do lindano em condições aeróbias é maior do que em condições anaeróbias (solo submerso). Entretanto, a diferença parece ser mais significativa em solos com baixos teores de matéria orgânica. A diminuição da sorção em solos anaeróbios com baixo teor de matéria orgânica foi atribuída à diminuição da área superficial inorgânica, causada pela redução dos íons férricos a ferrosos (mais solúveis) e ao

alto grau de hidratação dos óxidos férricos atingido com a submersão do solo, o que tende a repelir as moléculas do lindano, que são hidrófobas

O HCH, teoricamente, pode se deslocar no solo nas formas dissolvida e particulada, sendo que, no segundo caso, o transporte é essencialmente vertical (infiltração) e se limita a camadas que tenham poros relativamente grandes, enquanto que o HCH dissolvido pode ser transportado tanto na direção horizontal como vertical (Borges, 1996). Com base na solubilidade dos isômeros do HCH na água (0,7-21,3 mg/L - Quadro 1.5) esperaria-se difusão desses compostos no solo, por lixiviação e subsequente percolação, contudo, deve-se levar em conta que a sorção do HCH no solo pode ser substancial.

Os resultados dos ensaios de Borges (1996) no solo da Cidade dos Meninos parecem confirmar que a absorção pela matéria orgânica é o principal mecanismo de retenção do α -HCH no solo. Por outro lado, no caso do γ -HCH, a adsorção nos materiais inorgânicos do solo não pode ser desconsiderada, e seu efeito se soma ao da absorção pela matéria orgânica resultando em maior retenção deste isômero.

Barreto (1998) determinou valores de condutividade hidráulica para o solo da Cidade dos Meninos variando da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} cm/s, faixa esta típica de solos formados por sedimentos inconsolidados como os da região. Os resultados do seu trabalho mostram que o solo da Cidade dos Meninos, em especial na porção central da antiga fábrica (com teores significativos de matéria orgânica, baixas permeabilidade e condutividade hidráulicas) não favoreciam, uma propagação da contaminação dos isômeros do HCH em profundidade, ficando a maior parte do contaminante sorvida no solo.

Segundo Rajendran (1999), os compostos organoclorados têm uma atração preferencial pelas fases orgânicas encontradas nos sedimentos. Reafirmando sua observação, Rajendran, cita o trabalho de Iwata *et al* de 1995, onde os autores encontraram correlação positiva entre a concentração de organoclorados em sedimentos com o conteúdo de carbono orgânico no lago Baikal, na Rússia, e estabeleceram que as variações geográficas de compostos organoclorados são determinadas por suas partições entre água e sedimentos, dependendo do conteúdo de carbono orgânico do sedimento, mais do que de sua descarga direta a partir da fonte de poluição.

Borges (1996) relata em seu trabalho sobre avaliação dos mecanismos de transporte do HCH no solo da Cidade dos meninos que a contaminação superficial encontrada a grandes distâncias da área foco não é resultado do transporte através do solo pela água. Essa contaminação deve ocorrer, provavelmente, pelo transporte pelo ar, pelo uso do HCH como inseticida em plantações e como aterro.

1.3.4 - Persistência

O β -HCH é o isômero mais simétrico e estável, sendo portanto o mais persistente na natureza; geralmente é encontrado em concentrações maiores, tanto em solo e água como no tecido adiposo e leite de animais (Kinyamu, 1998).

A persistência do HCH no solo é determinada por fatores ambientais, como a ação de microorganismos causadores de biodegradação, quantidade de matéria orgânica e água, codestilação e vaporização que, por sua vez, dependem da temperatura e da umidade do ar. A taxa de biodegradação depende principalmente da presença ou ausência de oxigênio (condições aeróbias ou anaeróbias), da temperatura, da concentração do composto e do teor de matéria orgânica do solo. De maneira geral, a degradação é mais rápida quando ocorre em condições anaeróbias. A taxa de degradação também é maior com a diminuição da concentração, o aumento da umidade e/ou da temperatura (WHO, 1991 ; WHO, 1992).

A influência de cada um dos fatores citados acima difere de um isômero para outro. A degradação dos isômeros β - , δ - e ϵ -HCH é mais lenta do que a do α -HCH a qual, por sua vez, é mais lenta do que a do γ -HCH (Feidieker et al, 1995).

Diversos autores citados por Borges (1996) e Bastos (1999) relatam que a matéria-orgânica é o fator mais importante na persistência do HCH e outros pesticidas organoclorados no solo. Esses resíduos persistem por muito mais tempo em solos com alto teor de matéria-orgânica, ou seja, quando há aumento da quantidade de matéria-orgânica, diminui a taxa de biodegradação do pesticida.

Em estudo realizado com grama tratada com os isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH, após 35 dias os resíduos de α - e γ -HCH quase não foram detectados, enquanto que o β - e δ -HCH permaneceram presentes em quantidades significativas. É importante ressaltar que apesar da persistência do isômero δ -HCH, os seus resíduos não são encontrados com muita frequência, pois suas quantidades nas formulações são muito reduzidas e a transformação dos outros isômeros para a sua estrutura não ocorre.(Singh et al., 1993).

A biodegradação e a degradação abiótica (descloração) do α -HCH por radiação ultravioleta ocorre no meio ambiente e produz, respectivamente, δ -3,4,5,6-tetracloro-hexano e pentaclorociclohexano; no caso do β -HCH, esses processos resultam na produção de pentaclorociclohexano (WHO, 1992). Em ambos os casos, a transformação é mais lenta que no caso do isômero gama, na qual a degradação abiótica produz pentaclorociclohexenos e tetraclorociclohexenos (WHO, 1991).

Processos de biodegradação acentuada podem ocorrer em solos contaminados nos quais microorganismos adaptados fazem uso do pesticida contaminante ou de seus produtos

de degradação, como uma fonte de energia ou de nutrientes, ocasionando diminuição da persistência do pesticida. Bharati et al. (1998) relatam que, em seus experimentos, o γ -HCH desaparece duas vezes mais rapidamente do solo aluvial retratado com esse pesticida do que do solo controle nunca exposto. Os autores relatam, também, que a adição de 1,2,4-triclorobenzeno (um dos produtos da degradação aeróbia do γ -HCH), ao solo contaminado com γ -HCH, acelera em quatro vezes a velocidade de degradação desse composto.

1.3.5 - Concentrações residuais no meio ambiente

Compostos semi-voláteis, como o HCH, podem ser transportados, tanto a grandes distâncias (de um continente para outro), quanto através dos ecossistemas, tendo a atmosfera como principal meio de transporte. Esses compostos também são denominados de poluentes orgânicos persistentes, devido ao seu longo tempo de meia-vida ambiental, o que promove um aumento contínuo de suas quantidades no meio ambiente (Breivik, 1999).

Os mais importantes aspectos da mobilidade dos organoclorados são a sua transferência, na forma de vapor, para a atmosfera e os posteriores mecanismos de deposição. Na atmosfera, o HCH predomina na fase vapor (95%). Os principais mecanismos de deposição podem ser divididos em processos seco ou úmido, e em particulado ou fase vapor. Para os organoclorados menos hidrofóbicos como o HCH, a sua deposição da fase vapor pela chuva torna-se bastante significativa (Turnbull, 1996).

O Quadro 1.6 apresenta valores da concentração de alguns pesticidas organoclorados no ar, em diversas regiões do planeta (remotas, marinhas, rurais e urbanas), durante as décadas de 80 e 90.

Quadro 1.6 - Concentrações de pesticidas organoclorados no ar (pg m^{-3}) em diferentes regiões do planeta.

Local	Data	Clordano	α -HCH	Lindano	BHC	Dieldrin	DDT
Inglaterra Meridional	1992-93	-	39	408	43	40	17
Thames Valley, Reino Unido	1987-90	-	29	140	25	14	29
Suécia Meridional	1983-85	8,4		489 ^a	64	-	7,2 ^a
Texas	1979-80	1050	710	230	210	80	60
Grandes Lagos	1978	-	300	2000	200	50	30 ^a
Bermuda	1983-84	22	122	12	89	20	-
Ontário Meridional	1988-89	14	145	60	54	46	20
Baía de Bengala	1989-90	24	8600	1100	-	-	240
Sul do Mar da China	1989-90	39	810	500	-	-	40
Mar Mediterrâneo	1989-90	15	150	75	-	-	4
Ártico Norueguês	1982-84	1,4	503	33	133	-	-
Ártico	1980	3,8	450	33	130	1,6	1,2
Atlântico Norte	1980	14	260	53	126	13	6

^a soma de DDT + metabólitos ou soma de α + γ -HCH

Adaptado de Turnbull, 1996.

Os pesticidas podem entrar em contato com o ambiente aquático por numerosas rotas, incluindo vazamentos, disposição inapropriada de pesticidas diluídos ou lixiviação. A poluição por causas difusas, tais como, pulverizações acidentais em cursos de água ou dissolução de resíduos, também pode contribuir com esse processo (Eke, 1996).

Iwata e colaboradores (1994) determinaram altas percentagens de α -HCH no golfo do Alasca, no Mar de Bering e no Mar de Chukchi. Nestes locais, as concentrações dos isômeros β - e γ -HCH eram relativamente mais baixas. Para eles, essa disposição deve-se à menor pressão de vapor, menor solubilidade e maior estabilidade do α -HCH.

Por outro lado, Rajandram e colaboradores (1999), salienta que tanto os trabalhos de Dannenberger *et al.* em sedimentos do mar Báltico, como o de Bossi *et al.*, no lago Garda, Itália, determinaram a predominância do isômero β -HCH.

O mar Báltico tem sido considerado nas últimas três décadas como um dos corpos d'água mais poluídos do mundo. As concentrações de PCBs, BHC, HCHs, DDTs, *trans*-nonacloro e éter tetrabromodifenila foram determinadas por Olsson *et al.* (1999) em peixes (percas) nas costas da Letônia em 1994 e 1995. A relação entre os isômeros α e γ -HCH determinada estava na razão de 1:1, com valores de aproximadamente 10 ng/g l.w. (peso em base lipídica). Os isômeros β e δ -HCH não foram analisados.

Confirmando que a mobilidade dos organoclorados é devida principalmente ao seu transporte na fase vapor, Ramesh e colaboradores (1991) demonstraram que o fluxo de resíduos de inseticidas a partir da terra para os rios, incluindo o fluxo descendente dos sedimentos, é muito menor quando comparado com a extensão do transporte atmosférico.

Eke (1996) relata que o acompanhamento anual da concentração de pesticidas em rios da Grã-bretanha mostrou um decréscimo de γ -HCH de 1976 a 1993. No entanto, comparada ao dieldrin, esta redução não é tão significativa, talvez porque o γ -HCH ainda possuía uma grande variedade de usos na agricultura, reflorestamento e produtos para saúde humana, no último ano do estudo (1993). Já os níveis de γ -HCH entrando no Mar do Norte a partir de Gales e da Inglaterra, mostraram uma redução de 1,4 ton/ano em 1985 para aproximadamente 0,5 ton no período de 1990 a 1994. No entanto estes valores permaneceram praticamente estáveis em 1995.

A ocorrência de pesticidas, em concentrações significativas, nas águas subterrâneas é menos freqüente do que em águas de superfície; contudo, deve-se ter extremo cuidado para prevenir contaminações desse tipo, uma vez que a remediação de águas subterrâneas é muito difícil e cara.

Rajendran (1999) determinou concentrações de HCHs variando de 4,35 a 158,4 ng/g (matéria seca) em sedimentos superficiais do rio Kaveri (sul da Índia). O isômero α -HCH foi o predominante, seguido pelo β - e γ -HCH. Na opinião do autor, esse fato pode ser explicado devido à alta percentagem do isômero alfa na composição do HCH comercial usado na agricultura ou pela isomerização de gama para alfa HCH no meio-ambiente.

Estudo realizado por Kumari e colaboradores (1996) no período de 1992-1994, em solos e águas de açudes da região de Haryana (Índia), determinou concentrações residuais de HCH total (soma dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH) maiores do que as de DDT total (o,p'-TDE, p,p'-TDE, o,p'-DDE, p,p'-DDE, p,p'-DDT), tanto para o solo quanto para a água (Quadro 1.7). Esses resultados podem ser explicados pelo fato de, em 1993, o uso do DDT ter sido banido na Índia e o HCH ter sido considerado de uso restrito.

Quadro 1.7 – Concentrações de HCH total e DDT total em solos e águas de açudes da região de Haryana (Índia)

	HCH total	DDT total
solo	0,048 - 0,162 µg/g	ALD – 0,045 µg/g
água de açudes	2,2 – 9,0 µg/L	ALD – 2,7 µg/L

ALD: abaixo do limite de detecção (0,001µg/g e 0,001µg/L)

Adaptado de : Kumari *et al.*, 1996.

A contaminação de açudes rurais da Índia, usados como fonte de água para animais, agricultura e diversos usos domésticos, foi estudada por Dua (1996) em amostras de água, sedimento e peixes em setembro de 1992. Os dados do Quadro 1.8 mostram os valores encontrados de HCH total e DDT total em 22 açudes pesquisados em 13 distritos. O β-HCH foi o isômero mais comum em todas as amostras de sedimentos. As altas concentrações de DDT e HCH nos sedimentos, comparadas à água, indicam que os inseticidas de baixa solubilidade em água ficam predominantemente nas partículas sedimentadas do fundo dos açudes. O nível de contaminação nos açudes rurais da Índia que foram analisados, está de moderado a alto. Em alguns açudes, essas concentrações estão acima dos limites máximos permissíveis.

Quadro 1.8 - Concentrações de HCH total e DDT total em água, sedimentos e peixes provenientes de açudes da Índia.

	AÇUDE COM PEIXES		AÇUDE SEM PEIXES	
	HCH total	DDT total	HCH total	DDT total
ÁGUA	0,11 a 1,68 µg/L	ND a 2,10 µg/L	0,25 a 10,91 µg/L	ND a 15,29 µg/L
SEDIMENTOS	2,66 a 42,72 µg/kg	ND a 113,80 µg/kg	4,87 a 176,95 µg/kg	4,03 a 1303,20 µg/kg
PEIXES	0,114 a 32,161 µg/kg	0,186 a 22,947 µg/kg		

ND<0,1ng

Adaptado de Dua, 1996.

O trabalho de Hans (1999) determinou o grau de contaminação de vegetais destinados ao consumo humano por HCH e DDT, bem como do solo onde foram cultivados. A pesquisa foi realizada na época de estiagem em três áreas do leito seco do rio Ganga, na Índia. A primeira área era anterior a cidade industrial de Kanpur (área rural), a segunda foi localizada na referida cidade e a terceira após o distrito industrial da cidade. O rio corre no sentido da área rural para a área industrial. Apesar das plantas absorverem e transportarem quantidades

limitadas de lindano e γ -pentaclorociclohexeno em seu interior, especialmente em solos com elevado conteúdo de matéria-orgânica (WHO, 1991), o autor salienta que o α -HCH foi o principal isômero encontrado nos vegetais, seguido do gama. No solo, o β -HCH foi o isômero mais encontrado, seguido pelo isômero gama. O fato do γ -HCH aparecer em concentrações relativamente altas nos vegetais, em comparação com os isômeros alfa e beta, sugere que o lindano ainda é usado extensivamente no controle de vetores de doenças humanas, o que pode explicar o valor do fator de biomagnificação vegetais/solo encontrado, conforme pode ser observado no Quadro 1.9.

Quadro - 1.9 - Concentrações médias de HCH e DDT em vegetais cultivados ($\mu\text{g}/\text{kg}$) e fator de biomagnificação vegetais/solo em três áreas de Kanpur (Índia)

	Área rural		Cidade		Área industrial	
	HCH	DDT	HCH	DDT	HCH	DDT
Vegetais	109	7	137	49	146	47
Fator de biomagnificação vegetais/solo	11.42	3.22	7.16	149.42	6.12	16

Adaptado de Hans, 1999.

Lino *et al.* (1996) analisaram resíduos de 14 compostos organoclorados em plantas medicinais usadas como chás e vendidas em farmácias e lojas de ervas de Coimbra. O trabalho mostrou que nas farmácias, o γ -HCH foi o contaminante que apareceu em maior número de amostras (51,3%); nas lojas de ervas o HCB foi encontrado com maior frequência (34,7%) nas amostras analisadas, seguido pelo γ -HCH (32,7%). Entre os isômeros do HCH foi achada uma prevalência do γ -HCH (concentração média de 14,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), seguida por α -HCH e β -HCH. Com respeito aos limites máximos de resíduos estabelecidos para α -HCH+ β -HCH, eles foram excedidos em 24,4% das amostras provenientes de farmácias e em 18,4% das de lojas de ervas.

Font e Marsal (1998) determinaram a concentração de resíduos de lindano e dez outros pesticidas organoclorados em 57 amostras de couros de animais compradas de países da América, Europa e África, em 1996 e 1997. Os autores não detectaram organoclorados persistentes (OCPs) em nenhuma das amostras de couro da Europa e da América; entretanto, 63% das amostras africanas apresentaram resíduos de OCPs (Quadro 1.10). Dezoito por cento das peles africanas apresentaram mais de 25 mg de lindano/kg, sugerindo que esse composto é usado para proteger as peles do ataque de insetos durante a estocagem. Outros 44% das peles apresentaram valores de OCPs totais entre 0,5 e 10mg/kg, os quais podem ser atribuídos a resíduos de inseticidas usados no controle de ectoparasitas.

Quadro 1.10 – OCPs detectados em amostras de couro de animais provenientes da África .

	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	DDT+ DDD + DDE
% de couros com resíduos presentes	34	9	56	3	13

Adaptado de Font (1998).

Devido ao fato de uma das principais rotas de exposição dos seres humanos aos pesticidas organoclorados ser através dos alimentos de origem animal, como o leite, esse produto tem sido usado como um indicador de exposição em estudos recentes.

Em Kafr El-Zayat, cidade localizada perto de uma das maiores fábricas de pesticidas do Egito, os resultados das análises de HCH em amostras de leite humano foram comparados a um estudo anterior realizado na cidade do Cairo (Quadro 1.11). O isômero β -HCH foi achado em alta frequência nas duas localidades, indicando uma contínua degradação dos isômeros (alfa e gama) para essa forma mais persistente. Entre os alimentos de origem vegetal analisados, a presença de HCH só foi detectada em batatas, contudo, em níveis mais baixos do que em alimentos de origem animal e no leite humano. A estimativa da ingestão diária (EDIs) de DDTtotal e γ -HCH por lactentes, em Kafr El-Zayat, foi de 85,96% e 3,1% dos respectivos valores da ingestão diária aceitável (ADIs). Os resíduos de HCH em solo foram negligenciáveis. (Dogheim, 1996).

Quadro 1.11 - Concentrações médias de HCHs em diversas matrizes no Egito ($\mu\text{g/Kg}$)

	Leite humano		Batatas ^b	Peixe ^a	Leite de búfala	
	(KafrEl-Zayat)	(Cairo)			Direto do animal	No comércio
α -HCH	1.85	3.14	1.8	16.50	<1	-
β -HCH	115.4	191.22	<1.0	28.00	8	4.5
γ -HCH	2.55	< 1.00	-	3.00	3	<1
$\Sigma \alpha, \beta$ e γ -HCH	115.97	193.44	1.8	45.50	11.00	4.5

Adaptado de Dogheim, 1996.

- : não detectado

a : conteúdo de gordura

b : peso seco

Observando-se o Quadro 1.11, nota-se o efeito de biomagnificação no leite humano para os isômeros do HCH. Os seres humanos, segundo alguns autores, por estarem no topo da cadeia alimentar, apresentam maior concentração de HCH do que animais que se situam em níveis tróficos inferiores.

Hura e colaboradores (1999) investigaram os níveis de contaminação por DDT total e HCH total em alimentos (leite, pão, vegetais e café), tecidos humanos provenientes de puérperas (placenta, leite e urina) e recém-nascidos (soro sanguíneo e urina) coletados na região leste da Romênia entre 1996 e 1997. Apesar de a utilização de pesticidas organoclorados ter sido banida da Romênia em 1985, tais poluentes foram encontrados em todas as amostras analisadas, conforme pode ser observado no Quadro 1.12 .

Quadro 1.12 - Concentrações de HCH total e DDT total em diversas matrizes na Romênia

Matriz		Níveis médios de HCH total	Níveis médios de DDT total
Vegetais		0,89 – 9,8 µg/Kg	0,24- 4,27 µg/Kg
Leite		1,2 – 20,4 µg/Kg	0,8 – 6,54 µg/Kg
Puérperas	Placenta	19,8 µg/Kg	35,0 µg/Kg
	Leite humano	2,0 µg/Kg	11,5 µg/Kg
	Urina	0,7 µg/L	4,6 µg/L
Recém-nascidos	Soro	M	0,7 µg/L
		F	2,2 µg/L
	Urina	M	1,8 µg/L
		F	0,5 µg/L

Adaptado de Hura, 1999

Os níveis médios de HCH total e DDT total em puérperas, determinados no período de 1996-1997, foram menores que os verificados em outro estudo do período de 1984 -1985. Como os pesticidas organoclorados são lipossolúveis, segundo o autor, provavelmente foram acumulados nos tecidos gordurosos do corpo, sendo que sua eliminação pela urina foi menor em meninas do que em meninos; já a concentração residual desses compostos encontrada no soro das meninas foi maior que no dos meninos.

Wong & Lee (1997) analisaram 252 amostras de leite (fresco, pasteurizado e cru) em mercados de Hong Kong e observaram que 42 amostras continham resíduos de pesticidas organoclorados (HCB, HCH, DDT, dieldrin e/ou heptaclor) em níveis superiores aos limites máximos estabelecidos pelo *Codex Committee on Pesticide Residues*. O maior valor de HCH achado foi de 0,88 mg/kg de gordura, o valor médio para essa substância, detectado em 63% das amostras, foi de 0,11 mg/kg de gordura. Os níveis de DDE e dos isômeros do HCH foram substancialmente maiores do que aqueles achados em estudo realizado no período 1984-1987, provavelmente, segundo os autores, devido às vacas de leite serem provenientes da região leiteira da China continental, pois apesar de terem sido banidos desde 1983, resíduos desses compostos podem ainda persistir no meio ambiente e causar contaminações através da cadeia alimentar.

Estudo realizado em Nairobi (Kenia) por Kinnyamu e colaboradores (1998), em amostras de leite de 216 mães de lactentes detectou resíduos de nove pesticidas organoclorados. O β -HCH foi encontrado no leite de 18,5% das mães, o γ -HCH em 12 % e o α -HCH em 8,8%. Os valores encontram-se no Quadro 1.12. O autor considera que a predominância do isômero beta é devida a sua maior persistência e a isomerização do α - e γ -HCH. Na comparação entre os níveis de pesticidas em amostras provenientes de áreas rurais (dados de trabalhos anteriores) e da cidade de Nairobi, os autores mostram que o nível de contaminação das primeiras é maior.

Quadro 1.12 – Concentrações de HCHs no leite de mulheres de Nairobi (mg/Kg de gordura)

	α	β	γ
Valor médio	0.013	0.083	0.019
intervalo	0.002 – 0.038	0.003 – 0.6	0.002 – 0.134

Adaptado de Kinnyamu (1989)

1.3.6 – Toxicologia

Segundo Larini (1997), a Divisão Nacional de Vigilância de Produtos Saneantes Domissanitários, baseada na Portaria nº 04/DISAID de 30 de abril de 1980 e no Decreto Federal 98.816/90 de 11/01/90, classifica os pesticidas em função dos seus valores de DL50, em uma das quatro classes apresentadas no Quadro 1.14. A classificação IA refere-se ao constituinte ativo e as demais a toxicidade dos produtos formulados.

Quadro 1.14 - Classificação de pesticidas em função dos valores de DL50 aguda

CLASSE	CLASSIFICAÇÃO	DL 50 aguda mg/kg em ratos			
		Via Oral		Via Dermal	
		sólidos	líquidos	sólidos	líquidos
I	Extremamente tóxicos	A) ≤ 25		≤ 100	
		B) ≤ 100	≤ 200	≤ 200	≤ 400
II	Altamente Tóxicos	100-500	200-2000	200-1000	400-4000
III	Medianamente tóxicos	500-2000	2000- 6000	1000- 4000	4000- 12000
IV	Pouco tóxicos	>2000	>6000	>4000	>12000

Adaptado de Larini, 1997.

Os valores da dose letal para 50% dos animais expostos (DL50) e da Ingestão Diária Aceitável (IDA) para alguns pesticidas organoclorados encontra-se no Quadro 1.15.

Quadro 1.15 - Toxicidade aguda para ratos machos por via oral e ingestão diária aceitável para humanos (IDA).

Pesticida	DL 50 (mg/kg)	IDA (mg/kg peso corpóreo/dia)
DDT	113 ^{b)}	0.005 ^{b)}
HCH	100 ^{b)}	0.0125 ^{b)}
Lindano	90 ^{a)}	0.0125 ^{b)}
α-HCH	500 ^{a)}	
β-HCH	6000 ^{a)}	
δ-HCH	1000 ^{a)}	

Adaptado de ^{a)} Larini, 1997 e ^{b)} Salazar-Cavero, 1998.

É importante ressaltar que, para compostos de baixa toxicidade aguda, mas com forte tendência de se acumularem no organismo, o risco principal está vinculado à exposição crônica.

Kloassen (1996), citando o trabalho Matsumura, relata que, da mesma forma que os outros compostos organoclorados, o lindano, que é o mais tóxico dos isômeros do HCH, atua no sistema nervoso, causando sinais de envenenamento que se assemelham aos do DDT (tremores, ataxia, convulsões e prostração). Os isômeros α e γ são estimulantes do sistema nervoso central, enquanto os isômeros β e δ são depressores.

A ação no sistema nervoso pode ocorrer por interação do HCH com os receptores ácido γ -aminobutírico_A (GABA_A) induzindo convulsões e inibindo o fluxo de cloretos (DHHS-USA, 1999). O trabalho de Aspinwall et al. (1994), mostra que α -, γ - e δ -HCH interagem com receptores GABA_A, enquanto que o isômero β -HCH é essencialmente inativo. A ação do γ -HCH ocorre por inibição halostérica parcial dos receptores mencionados e várias linhas de evidência são contrárias à idéia de um mesmo sítio de ligação para os isômeros γ e δ ; contudo, pode haver uma interação halostérica entre esses dois sítios.

Além do sistema nervoso, o fígado é outro alvo do HCH. Cueto (1980) demonstrou que vários isômeros do HCH, incluindo o lindano, produziram hepatomas em roedores. Experimentos com roedores têm demonstrado a carcinogenicidade do DDT e HCH em camundongos e ratos, tendo o fígado como principal órgão-alvo (WHO,1991DHHS-USA, 1999 ;).

Confirmando estudos anteriores que relatam a ação do HCH no fígado, Srivastava (2000) observou, em ratos alimentados com 250 ppm de HCH, mortes relacionadas à alteração de peso do fígado, necroses focais com aumento dos hepatócitos e espaço sinusoidal.

Siglin et al. (1995) relatam que o α -HCH inibe a gênese de tumores hepáticos, iniciados com dietilnitrosamina, em jovens micos machos ao mesmo tempo que age como promotor da formação desses tumores nas fêmeas.

Samanta (1999), relata que o HCH grau técnico promove trocas nos parâmetros de *stress* oxidativo testicular de ratos imaturos e maduros, sendo que as trocas nas atividades enzimáticas foram bem mais pronunciadas nos ratos imaturos. Em ambos os grupos o pesticida proporcionou uma diminuição significativa da atividade da citosol superóxido-dismutase, da catalase e do ácido ascórbico, juntamente com um aumento do nível da peroxidação lipídica e de H₂O₂. Esse fato pode ser explicado pela geração de radicais livres ou espécies reativas de oxigênio pelo HCH. Os efeitos foram a diminuição do número total de espermas no epidídimo, maior incidência de mortes e danos aos espermatozoides.

Srivastava (2000), por sua vez, em estudo realizado com três gerações de ratos, não encontrou nenhum efeito adverso nas suas funções reprodutivas (concepção, parto, teratogênese, morbidez/mortalidade neonatal) e no desenvolvimento das crias (taxa de crescimento, comportamento, acasalamento), quando comparados ao grupo controle, para uma alimentação com até 250 ppm de HCH técnico. Contudo, o HCH mostrou uma migração transplacentária. É interessante ressaltar que a alimentação com HCH não foi constante durante toda a vida dos animais, só era fornecida 60 dias antes da gestação, o que configura uma situação diferente daquela de seres que são expostos ao HCH durante toda a sua vida.

O estudo de Bhalla (1998) demonstrou que o HCH técnico afeta a estrutura e a função das membranas dos eritrócitos de ratos. A maior fluidez da membrana aumenta a sua permeabilidade e, conseqüentemente, a sua fragilidade osmótica. Foi observado, também, um decréscimo nos níveis de Na^+, K^+ -ATPase, acetilcolinesterase nos eritrócitos.

Wong e Lee (1997) sugerem que os pesticidas organoclorados podem gerar câncer de mama afetando adversamente o mecanismo do estrogênio.

Experimentos com animais que mostraram a atuação de compostos organoclorados na função endócrina afetando, adversamente o desenvolvimento reprodutivo humano e os relatos da crescente prevalência de anormalidades no sistema reprodutor masculino (tais como criptorquidia e hipospadia), levaram Foster e colaboradores (2000) a investigarem os níveis de PCBs, HCB, DDTs e HCHs no fluido amniótico do secundo trimestre de gestação de 53 mulheres de idade avançada ($36,4 \text{ anos} \pm 0,7$) de Los Angeles (Quadro 1.16). Uma em cada três amostras de fluido amniótico foram positivas para, no mínimo, um dos contaminantes ambientais testados (26 PCBs, α -, β -, γ - HCH, p,p'-DDE, o,p'-DDE e HCB); as conseqüências dessa exposição são ainda desconhecidas.

Quadro 1.16 – Média (\pm SD) não ajustada pelo conteúdo lipídico de organoclorados em amostras de fluido amniótico de mulheres com avançada idade materna .

	N	%	Média \pm SD (ng/mL)	Intervalo (ng/mL)
p,p'-DDE	41	28.3	0.211 \pm 0.176	0.10 – 0.63
α -HCH	41	14.6	0.147 \pm 0.059	0.10 – 0.26
PCB-138	6	33.3	0.01	–

Adaptado de Foster, 2000.

Segundo Mendonça (1998), os achados de seis estudos epidemiológicos recentes que analisam a associação entre compostos organoclorados e câncer de mama foram revistos. A evidência epidemiológica desses estudos não indica risco relacionado aos organoclorados, contudo, segundo o autor, não se pode excluir a possibilidade de que o DDE possa apresentar um risco real de câncer de mama em altos níveis de exposição.

Hunter *et al.* relatam que não encontraram correlação significativa entre câncer de mama e níveis de p,p'-DDE e PCBs no plasma sanguíneo de 240 pacientes com câncer de mama e 240 controles, depois de dois ou três anos do diagnóstico da doença. A conclusão do seu trabalho foi questionada em diversos aspectos (Saal, 1998).

Romieu e colaboradores (2000) analisaram uma sub-amostra (120 casos e 126 controles) de um amplo estudo de caso-controle sobre câncer de mama na Cidade do México entre 1990 e 1995. Os níveis de DDE no soro sanguíneo foram relacionados, após ajustamento da idade, idade da menarca, duração da lactação, índice de gordura corpórea e níveis séricos de DDT, com o risco de câncer de mama, particularmente em mulheres após a menopausa. O nível sérico de DDT não foi relacionado ao risco de câncer de mama. Os autores salientam que, apesar das várias investigações epidemiológicas relacionando casos de câncer humano com OCPs, essa questão permanece, com raras exceções, inconclusivas. Citam também, 5 estudos que apontam relação entre altos índices de DDT ou DDE e mulheres com câncer de mama; 7 estudos que não acham diferenças em níveis de DDT ou DDE entre mulheres com câncer de mama e sem esta enfermidade; e 1 estudo que relaciona baixos níveis de DDE em tecido adiposo entre mulheres com câncer de mama.

A possível associação entre a alta incidência de câncer colo-retal entre crianças e jovens no Egito (4 a 5 vezes maior do que nos EUA em pessoas com menos de 30 anos) com o uso de 19 pesticidas organoclorados, foi analisada por Soliman e colaboradores (1997). Os autores realizaram um estudo piloto com 31 pacientes (19 homens e 12 mulheres) com câncer colo-retal e 17 controles. Foram encontrados altos níveis séricos e grande variabilidade de DDE, DDT, β -HCH e HCB entre os sujeitos estudados (Quadro 1.17), especialmente naqueles provenientes de áreas rurais. Os pacientes com câncer colo-retal apresentaram níveis séricos de compostos organoclorados maiores do que os controles. O alto índice de obesos e o tratamento de infestações parasitárias (principalmente com metronidazole) no Egito, podem estar mascarando os valores achados.

Quadro 1.17 – Níveis séricos de pesticidas organoclorados entre egípcios com câncer colo-retal ($\mu\text{g}/\text{Kg}$).

	DDE	p,p'-DDT	β-HCH	HCB
Média	63.8	3.9	17.6	0.5
Desvio padrão	99.1	11.5	46.8	0.6
Valor máximo	642.7	71.4	316.9	2.0
% de indivíduos com OCl's detectados	98	73	92	65

Adaptado de Soliman e colaboradores (1997).

1.3.7 - Metabolismo

A absorção dos pesticidas pode ocorrer por via oral, dérmica e respiratória. Em estudos realizados com ratos, os isômeros α -, β - e γ - HCH são rápida e quase completamente absorvidos pelo trato gastro-entestinal. Depois de absorvidos, tanto α - como β -HCH distribuem-se rapidamente no fígado, cérebro, rins e tecidos adiposos. Para concentração sanguínea de 92, 540 e 2100 $\mu\text{g}/\text{L}$ de β -HCH, os quocientes cérebro-sangue e tecido adiposo-sangue encontrados foram 2:1 e 170:1 respectivamente. O β -HCH atravessa a barreira hematoencefálica com mais facilidade que os demais isômeros. A biotransformação desses isômeros consiste em reações que conduzem a sua descloração. Entre os metabólitos identificados encontram-se o 1,2,4-, 2,3,4- e 2,4,5-triclorofenol, 2,3,4,5- e 2,3,4,6-tetraclorofenol e 2,4,6-triclorofenol (principal metabólito urinário). No fígado forma-se um conjugado de glutation com β -HCH. Em rins de ratos e em estudos *in vitro* com fígado de galinhas encontrou-se 1,3,4,5,6-pentaclorociclohex-1-eno. (WHO, 1992).

O γ -HCH, em ratos, possui quociente graxa-sangue de 150 - 200, e cérebro-sangue de 4 - 6,5. Em seres humanos foram informados vários casos de envenenamento mortal e de enfermidades não mortais por lindano, produzidas de maneira acidental, intencional (suicídio) ou por grave negligência nas precauções de segurança ou na utilização inadequada de produtos médicos contendo lindano (WHO, 1991).

De acordo com Angerer *et al.* (citado em DHHS-USA, 1999) os primeiros metabólitos do γ -HCH excretados na urina de trabalhadores envolvidos na produção dessa substância foram os clorofenóis. Nesse estudo, glucoronídeos e sulfatos de clorofenóis foram quebrados por hidrólise ácida nas amostras de urina. Os metabólitos 2,3,5-, 2,4,6-, e 2,4,5-triclorofenol correspondem a 57.7% dos metabólitos do γ -HCH identificados na urina coletada durante as duas últimas horas do turno. Outros metabólitos identificados na urina incluíam triclorofenóis,

diclorofenóis, tetraclorofenóis e dihidroxiclorobenzenos. Pentaclorofenol também foi identificado como metabólito urinário humano após exposição ocupacional. O metabolismo proposto para o γ -HCH, em humanos, está ilustrado na Figura 1.9.

Investigações *in vitro* indicam que os microsossomos do fígado humano convertem o γ -HCH por descloração, deshidrogenação, deshidrocloração e hidroxilação em 5 metabólitos principais: 3,6 e 4,5-hexaclorociclohexeno, pentaclorociclohexeno, 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol e pentaclorobenzeno. Outros estudos *in vitro* demonstraram a formação de um epóxido durante o metabolismo do pentaclorociclohexeno, o qual pode ser responsável pelos efeitos mutagênicos e carcinogênicos do γ -HCH (DHHS-USA, 1999).

Estudo realizado por Jung *et al.* (1997) com um grupo de 40 trabalhadores masculinos de uma planta de produção de lindano, apresentou cinética de primeira ordem para a eliminação do β -HCH, com tempo de meia-vida calculado entre 7,2 e 7,6 anos. Os autores observaram também que a idade, percentagem de gordura corpórea e doenças do fígado foram as principais covariáveis na eliminação do β -HCH.

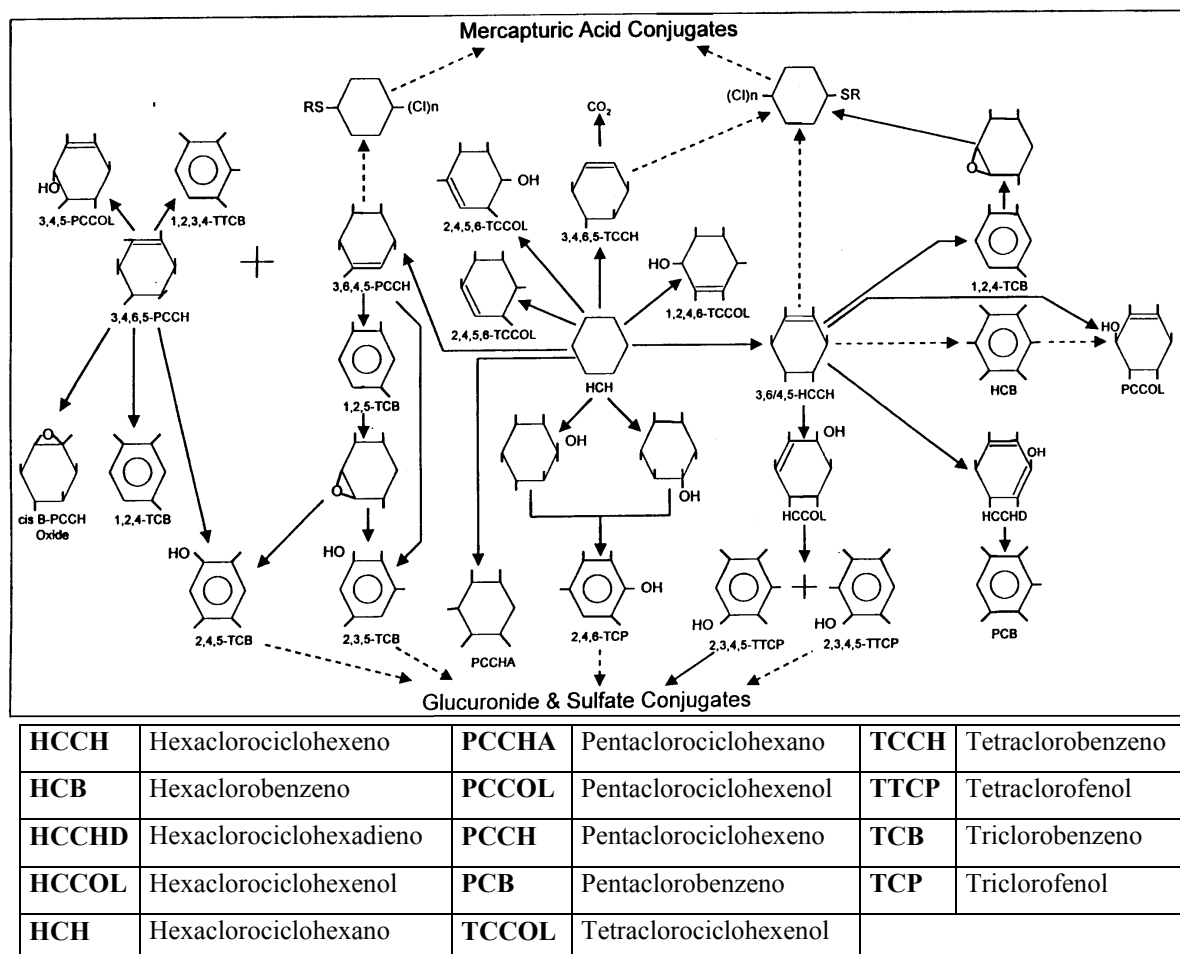


Figura 1.9 – Metabolismo proposto para o γ -HCH em seres humanos
 Fonte : DHHS-USA, 1999

1.3.8 – Legislação

Considerando a necessidade de resguardar a saúde humana e o meio ambiente da ação dos agrotóxicos, comprovadamente de alta persistência e/ou periculosidade, medidas legais como proibição ou restrição ao uso, comercialização e distribuição dos compostos organoclorados foram tomadas em inúmeros países (Quadro 1.18). A preocupação com a contaminação excessiva dos alimentos originou o estabelecimento de normas internacionais através do Programa Comum FAO/OMS de Normas Alimentares e da Comissão do Códex Alimentarius.

Quadro 1.18 - Medidas contra o uso do lindano adotadas por países da Europa.

País	Ano	Medida	restrições / usos remanescentes
Islândia		HCH nunca registrado	
Hungria	1968	γ -HCH severamente restrito	Registrado para tratamento de cereais no inverno e viveiros
Portugal	1974	HCH proibido	proibido em produtos com mistura de isômeros
Finlândia	1977	HCH revogado	
Grã-bretanha	1979	HCH proibido	venda de γ -HCH permitida
Suécia	1986	γ -HCH severamente restrito	proibida a venda da mistura de isômeros. Venda de γ -HCH para algumas aplicações
Chipre	1987	γ -HCH severamente restrito	tintas e proteção de madeiras
Alemanha	1988	γ -HCH proibido	
URSS Rússia	1988	γ -HCH severamente restrito	proibido o uso do pesticida técnico. γ -HCH ainda em uso
Suíça	1989	HCH e γ -HCH proibido	
Bélgica	1989	γ -HCH severamente restrito	uso veterinário e proteção de madeiras
Holanda	1991	γ -HCH severamente restrito	proibido o uso agrícola
Áustria	1992	γ -HCH proibido	*

Noruega	1992	γ -HCH proibido	
Bulgária	1993	γ -HCH proibido	
Dinamarca	1995	γ -HCH proibido	
Comunidade Européia	1978/1988	γ -HCH severamente restrito	EEC diretiva 79/117 HCH com menos do que 99% do isômero γ
Thecoeslováquia	*	γ -HCH severamente restrito	*
Itália	*	γ -HCH severamente restrito	*

* não há informação disponível

Adaptado de: Breivik, 1999.

No Brasil, em 1985, o Ministério da Agricultura editou a Portaria N° 392, proibindo a comercialização, uso e distribuição de produtos organoclorados destinados à agropecuária (incluindo o lindano), com algumas exceções como o uso em campanhas de saúde pública de combate a vetores (Brasil, 1985).

O Ministério do Trabalho, através da Norma Regulamentadora N° 7 (NR-7), definia o limite de exposição para o gama HCH em até 0,4 $\mu\text{g}/\text{dL}$ de sangue e o limite de tolerância biológico¹ como 2 $\mu\text{g}/\text{dL}$ para exposições ocupacionais. A NR-7 foi substituída pela portaria N° 24, que não define limites permissíveis para o HCH. Para os valores ambientais, a Norma Regulamentadora N° 9 (NR-9) determina que o limite máximo é ultrapassado quando os valores excederem aos previstos na NR-15 ou, na ausência destes (caso do HCH), aos valores de limites de exposição adotados pela American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ou aqueles que venham a ser definidos em lei (Braga, 1996).

Na ausência de legislação nacional específica para contaminação por compostos organoclorados, a CETESB estabeleceu o limite de 0,2 ppb para o lindano em água potável e 3 ppb em água a ser tratada e a FEEMA recomenda o limite para o meio ambiente de 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ de lindano em água (Borges, 1996).

A USEPA através do “Soil Screening Guidance” apresenta valores-limite para normatizar e acelerar o processo de avaliação e remediação de áreas suspeitas de estarem contaminadas. Os valores-limite foram desenvolvidos para uma série de poluentes do solo,

¹ Limite de tolerância biológica é o valor limite aceito para a presença de um agente tóxico ou de seus produtos de metabolização nos fluidos do organismo ou, os níveis mínimos de alteração na atividade de enzimas ou de parâmetros biológicos sem que ocorra efeito adverso a saúde do trabalhador.

pelo emprego de metodologia de avaliação de risco, em que foi assumido um cenário futuro de uso residencial para as áreas, considerando a contaminação do solo superficial ou subsuperficial. A ultrapassagem desses valores-limite não classifica a área como contaminada, apenas indica a necessidade de uma investigação detalhada a ser implementada no local. As vias de exposição assumidas para o cenário residencial considerado foram: ingestão de solo, inalação de voláteis e migração para água subterrânea. O Quadro 1.19 apresenta valores-limite para o HCH. As duas últimas colunas apresentam os valores máximos dos contaminantes do solo considerando-se como via de exposição o consumo de água subterrânea. Na primeira delas utilizou-se um coeficiente de atenuação (DAF) de 20 levando em conta um processo natural de atenuação e diluição dos contaminantes que reduzirá a quantidade deste que irá atingir o aquífero. O DAF de 1, na coluna seguinte, não considera nenhum fator de atenuação ou diluição entre a fonte e o poço receptor da contaminação (CETESB/GTZ).

Quadro 1. 19 - Valores-limite para investigação detalhada de áreas contaminadas (USEPA)

Substância	Vias de Exposição			
	Ingestão (mg/Kg)	Inalação (mg/kg)	Água subterrânea	
			DAF 20 (mg/kg)	DAF 1 (mg/kg)
α -HCH	0.1	0.8	0.0005	3E-05
β - HCH	0.4	-	0.003	0.0001
γ -HCH	0.5	-	0.009	0.0005

Adaptado de CETESB/GTZ, 1999.

A legislação alemã de proteção do solo (CETESB/GTZ, 1999) considera como valores de investigação para solos contaminados por HCH, considerando absorção direta em playgrounds, áreas residenciais, parques ou áreas de lazer, e áreas industriais / comerciais os valores abaixo (mg/kg, base seca, solo fino):

- playground : 5 mg/kg
- área residencial : 10 mg/kg
- parque/ área de lazer : 25 mg/kg
- área industrial/comercial : 400 mg/kg.

A lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea (CETESB/GTZ, 1999) estabelece 3 valores distintos de qualidade para os compartimentos ambientais (Quadro 1.20):

- Valor de referência (S) : indica um nível de qualidade do solo e da água subterrânea que permite considerá-los “limpos”, considerando a sua utilização para qualquer finalidade.
- Valor de intervenção (I) : indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. A ultrapassagem desse valor (média) em um volume de solo de 25 m³ ou em 1000 m³ de água subterrânea, indica a necessidade de implantação de ações voltadas para a remediação da área.
- Valor de alerta (T) : é um valor médio entre os dois primeiros (S e I). Indica que ocorreu certa alteração que diminuiu, ainda que pouco, as propriedades funcionais do solo, sendo necessária uma investigação detalhada da área para quantificação dessa alteração.

Para algumas substâncias o valor de referência depende do tipo de solo, tendo sido encontrada correlação significativa com o conteúdo de argila e de matéria orgânica.

Quadro 1.20 - Valores de referência para concentrações residuais de HCH em solo (mg/kg , peso seco) segundo a Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea

	Concentração de HCH - teor de matéria orgânica e argila de 0%			Concentração de HCH - teor de matéria orgânica de 10% e de argila de 25%		
	S	T	I	S	T	I
HCH total ^a	-	0.2	0.4	-	1.0	2.0
α- HCH	0.0005	-	-	0.0025	-	-
β- HCH	0.0002	-	-	0.0010	-	-
γ- HCH	0.00001	-	-	0.00005	-	-

^a : soma de alfa, beta, gama e delta HCH

Adaptado de CETESB/GTZ, 1999.

De acordo com Turnbull (1996), as restrições impostas ao uso de organoclorados, apontam para uma diminuição dos seus níveis no meio ambiente e nos seres humanos. Segundo o referido autor, séries temporais que usam como amostras leite e tecidos gordurosos mostram dados que comprovam a eficácia da legislação de controle no Reino Unido.

Um amplo estudo realizado por Breivik e colaboradores (1999) determinou séries temporais para o uso de α -, β - e γ -HCH na Europa, de 1970 até 1996, obtendo resultados que sugerem um consumo de 382.000 toneladas de HCH técnico e 81.000 toneladas de lindano. O uso de γ -HCH em 1996 foi estimado em 1/3 do usado na Europa em 1970. Com exceção da Dinamarca, que aumentou significativamente o uso de HCH na década de 90, a Europa, como um todo, diminuiu significativamente o uso de HCH total. No Quadro 1.21 observa-se que o uso de γ -HCH não sofreu uma redução tão drástica como os demais isômeros. Esses valores podem ser explicados pelo banimento do uso do HCH técnico, embora o lindano ainda seja utilizado em alguns países.

Quadro 1.21 - Estimativa de uso dos isômeros do HCH em ton/ano na Europa.

Ano	α	β	γ
1970	25 000	2 000	7 900
1996	366	27	2 300

Adaptado de Breivik, 1999.

Em trabalho realizado por Paumgartten e colaboradores (1998) com agricultores do estado do Rio de Janeiro, foi verificado que ocorre uma lenta eliminação de HCH e DDT dos corpos de indivíduos que não são mais expostos a esses compostos. A percentagem de amostras positivas para pp' DDE aumentou do grupo mais jovem (≤ 29 anos: 30,0%) para o grupo mais velho (≥ 40 anos ; 100%). Para a contaminação por β -HCH também foi achada uma distribuição semelhante (≤ 29 anos ; 0% ; 30-39 anos : 20% ; ≥ 40 anos : 100%). As concentrações sanguíneas de β -HCH encontrados nos agricultores são menores do que aquelas relatadas para trabalhadores expostos ocupacionalmente no Brasil (Carvalho, 1991). Não foram detectados isômeros α - e γ -HCH nas amostras analisadas.

2 - Justificativa

A Cidade dos Meninos ocupa uma área de 19,4 milhões de m²; possuindo cerca de 4000 residentes, está cercada por diversos bairros extremamente populosos da região metropolitana do Grande Rio de Janeiro. As concentrações residuais dos isômeros do HCH, existentes na área em diferentes graus, podem representar uma fonte de possíveis danos à saúde dos moradores do local, das pessoas que por lá transitam, bem como contaminar animais e produtos agrícolas ali produzidos, bem como disseminar esses poluentes para outros ecossistemas.

A análise das três áreas destinadas à construção de moradias para realocação das famílias que residem próximo à área foco é de suma importância para assegurar que as pessoas não serão transferidas para locais com concentrações de HCH acima dos valores recomendáveis. A transferência dessas famílias também garantirá uma situação de menor risco para sua saúde durante o processo de remediação da área foco.

A presença de outros focos de contaminação denunciados (focos secundários) deve ser verificada para evitar a continuação da exposição aos isômeros do HCH, mesmo após a remediação da área foco, pela adoção de medidas adequadas aos graus de contaminação encontrados.

A única via de acesso para moradores da Cidade dos Meninos, pessoas que circulam na área, animais e veículos é uma estrada de terra, de aproximadamente 4 km de extensão, que atravessa a propriedade. Essa estrada está localizada em cota mais elevada que as áreas de pastagem e pode estar atuando como um importante foco de disseminação de contaminantes para áreas adjacentes. Disseminação semelhante pode estar ocorrendo, também, no ponto denunciado como tendo sido aterrado com resíduos de HCH.

A determinação quantitativa do grau de contaminação por isômeros do HCH ao longo da estrada permitirá uma avaliação criteriosa da mesma, com vistas a avaliação das possíveis medidas a serem adotadas.

3 – Objetivos

Objetivo Geral

Produzir dados quantitativos para o processo de avaliação da contaminação da área da Cidade dos Meninos, fornecendo subsídios para a adoção de medidas de realocação, contenção e/ou remediação que venham a ser adotadas, tendo em vista o uso futuro da área e a saúde da população.

Objetivos Específicos

1. Quantificar as concentrações residuais de α -, β -, γ - e δ -HCH nas 03 áreas destinadas a realocação dos moradores residentes próximo à área foco.
2. Determinar os níveis de contaminação da estrada que atravessa a Cidade dos Meninos por α -, β -, γ - e δ -HCH, através de amostragem sistemática ao longo de toda sua extensão.
3. Determinar as concentrações de α -, β -, γ - e δ -HCH no local denunciado como tendo sido aterrado com resíduos da produção do HCH técnico.

4 – Metodologia

Para analisar o solo superficial da Estrada Camboaba, das três possíveis áreas de realocação (para as famílias residentes próximas à área foco) e de um ponto denunciado como tendo sido aterrado com HCH, a metodologia utilizada foi dividida em três etapas:

- 1) Elaboração dos planos de amostragem e coleta das amostras de solo;
- 2) Preparo das amostras de solo coletadas ;
- 3) Metodologia analítica para determinação dos isômeros α -, β -, γ -, e δ -HCH.

4.1 – Elaboração dos planos de amostragem e coleta das amostras de solo

Foi elaborado um plano de amostragem para cada área, com a finalidade de obter-se máxima representatividade para as amostras de solo que foram coletadas. Esses planos basearam-se na metodologia descrita pela USEPA (1992) e CETESB-GTZ (1999), sendo elaborados com a colaboração de estatísticos e agrônomos.

Durante a fase de elaboração dos planos de amostragem, foram consideradas características gerais dos sítios, tais como: tipo e possível natureza dos contaminantes a serem estudados, características naturais do solo local que poderiam influenciar na distribuição dos isômeros do HCH e informações de moradores antigos da área, relativas a possíveis depósitos de HCH no solo da estrada e no “ponto de denúncia” .

A elaboração dos planos de amostragem foi feita considerando-se um erro máximo de 10% e confiabilidade de no mínimo 90%. Considerou-se como única variável a distribuição superficial dos isômeros do HCH.

O solo coletado foi caracterizado como superficial (profundidade de amostragem de 0 a 20 cm), de maneira a levar em consideração o potencial de contaminação através da absorção pelas vias: oral, dérmica e respiratória (CETESB-GTZ, 1999).

Na Figura 4.1, pode-se observar a Estrada Camboaba que atravessa a área da Cidade dos Meninos no sentido longitudinal e a localização das três áreas sugeridas à realocação das famílias residentes próximas à área foco. O local denunciado como tendo sido aterrado por resíduos de HCH, denominado “ponto de denúncia”, não aparece na Figura 4.1. Situa-se, porém, após a igreja católica, próximo à igreja da Assembléia de Deus, no entroncamento entre a estrada e o córrego que a atravessa.

2.1.1 Estrada da Camboaba

A Estrada Camboaba possui extensão de aproximadamente 4 km, constituindo a principal via de acesso para os moradores da Cidade dos Meninos. No presente trabalho, para fins de elaboração do plano de amostragem para coleta de solo da estrada, o pórtico de entrada foi considerado como ponto inicial. O ponto final foi determinado como sendo a 3815 metros de distância do referido pórtico, em frente à igreja católica (identificada como IGREJA na Fig. 4.1), onde a Estrada da Camboaba divide-se em vários caminhos secundários.

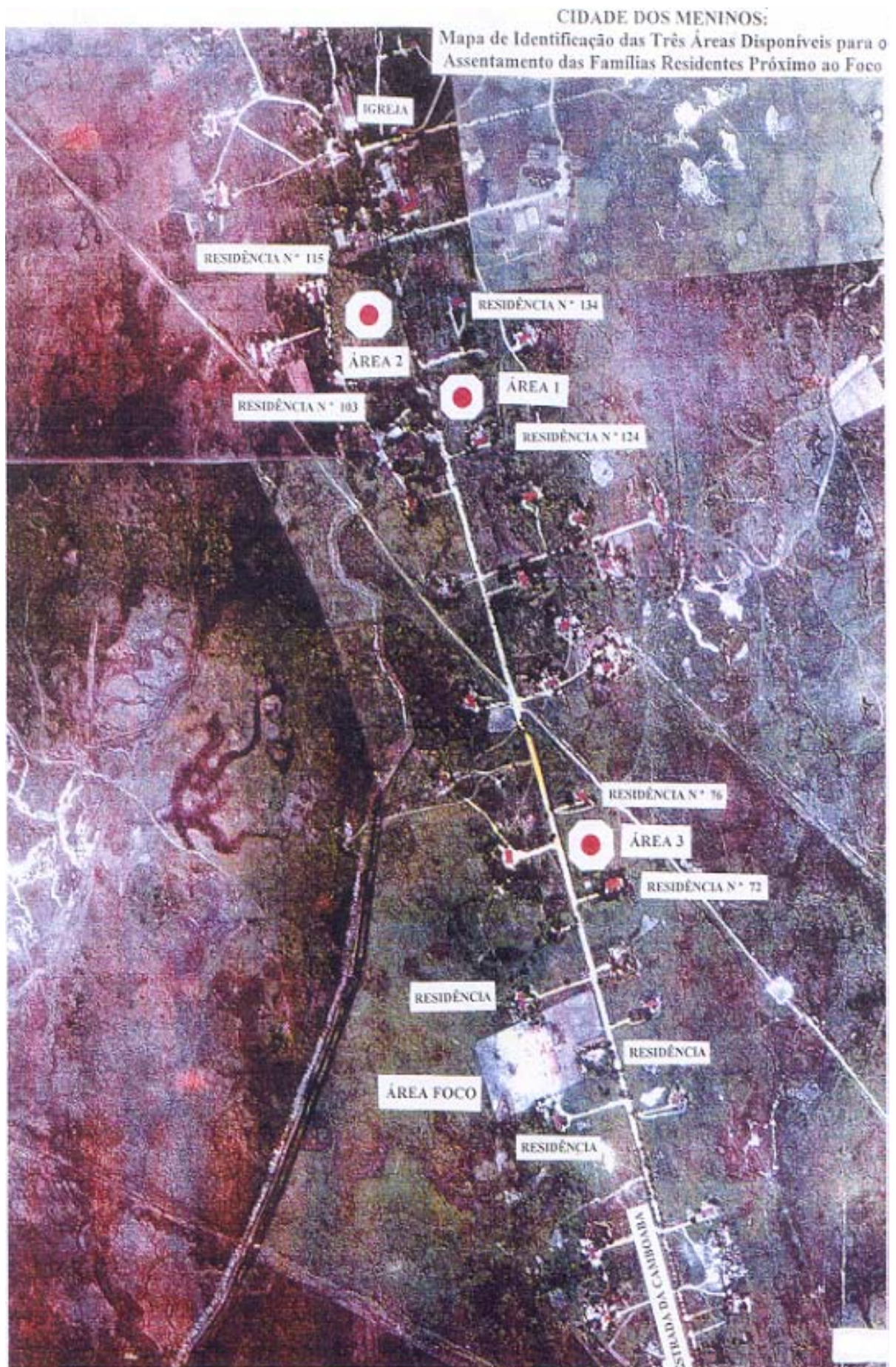


Figura 4.1 - Vista parcial da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ.

Para a Estrada Camboaba, os pontos de coleta de solo foram escolhidos de forma a obter-se distribuição sistemática e estratificada ao longo da estrada. A distância entre os pontos de amostragem foi estabelecida em 70m. Com o objetivo de reduzir a variabilidade da amostra, foi utilizada a técnica de amostragem composta (USEPA, 1992). Em cada ponto foi delimitada uma área de $5m^2$, da qual foram retiradas 10 amostras de solo superficial (0-20 cm), perfazendo uma amostra composta (Figura 4.2) (CETESB-GTZ, 1999).

As amostras da Estrada Camboaba foram identificadas em função da sua distância, em metros, do pórtico de entrada da Cidade dos Meninos (início da estrada); dessa forma, o ponto inicial foi identificado pela sigla E0000, onde E significa estrada Camboaba e 0000 a distância em relação ao ponto inicial. As amostras foram sendo coletadas a cada 70 metros em direção à igreja católica, com a sua numeração representando esse acréscimo de 70 metros de distância em relação à amostra exatamente anterior .

Foi coletada também uma amostra situada após a igreja católica (Fig. 4.1) em uma bifurcação da Estrada da Camboaba. Este ponto foi selecionado por haver denúncias de que ali haviam sido depositados resíduos de HCH. Esta local foi denominada como “ponto de denúncia”.

A coleta das amostras na estrada Camboaba foi realizada em duas etapas. As amostras da primeira etapa (13/12, 20/12 de 1999 e 16/02/2000) são referentes aos pontos da estrada compreendidos entre o pórtico de entrada (E0000) e cerca de 20 metros após o fim da área foco (E2240). Na segunda etapa (26/07 e 02/08 de 2000), foram coletadas as amostras compreendidas entre 70 metros após a última amostra coletada na primeira fase e a igreja católica (de E2310 a E3815).

As amostras do “ponto de denúncia” e da etapa preliminar das três áreas para realocação foram coletadas no dia 20/03/2001 . As amostras sistemáticas das três áreas foram recolhidas no dia 01/06/2000.

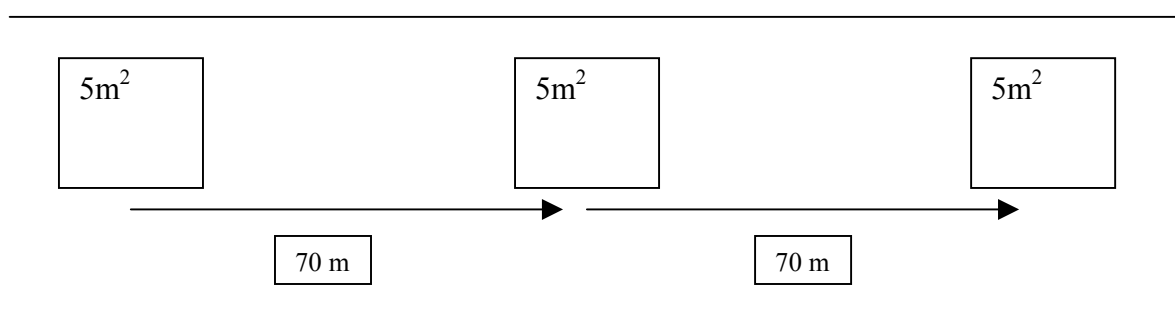


Figura 4.2: Plano de amostragem para a estrada da Camboaba, Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, R.J.

4.1.2 Áreas para realocação residencial

As áreas estudadas para a realocação das famílias foram indicadas pela Associação de Moradores da Cidade dos Meninos e a sua localização enviada para os pesquisadores. Estas três áreas disponíveis estão localizadas ao longo da Estrada Camboaba, identificadas como ÁREA 1, ÁREA 2 e ÁREA 3 (Figura 4.1).

ÁREA 1 : situada entre as residências de nº 124 e de nº 134 (60m x 60m).

ÁREA 2 : situada entre as residências de nº 103 e de nº 115 (120m x 120m).

ÁREA 3 : situada entre as residências de nº 72 e de nº 76 (60m x 60m).

Para as três áreas de realocação, a elaboração do plano de amostragem envolveu duas etapas. Em uma etapa preliminar foi delimitada uma área de 5m² no centro de cada área escolhida, onde foram coletadas 10 amostras de solo superficial (0-20 cm) para perfazer uma amostra composta de cada área. A partir dos resultados obtidos, foram traçados os panos de amostragem para as três áreas. Eles foram elaborados segundo um esquema de amostragem estratificada, com distribuição sistemática dos pontos de coleta, com malha regular quadrada, com distâncias de 10 metros entre os pontos de amostragem (CETESB-GTZ, 1999).

As áreas 1 e 3 possuem 3600 m² de área (60m x 60m) e a área 2 possui 14400 m² (120m x 120m).

As áreas foram divididas em sub-áreas de 1000 m² . Nestes 1000 m² foram coletadas 10 amostras superficiais (0 a 20 cm) para formar uma amostra composta. As amostras foram retiradas sobre as linhas imaginárias, que aparecem nos planos de amostragem (Figuras 4.3 e 4.4), a cada 10 m de distância. Foram obtidas assim, quatro amostras compostas para as áreas 1 e 3, e quinze amostras para a área 2, além das amostras coletadas na etapa preliminar.

03	06	09	12	15
02	05	08	11	14
01	04	07	10	13

Figura 4.3 – Plano de Amostragem para a área 3

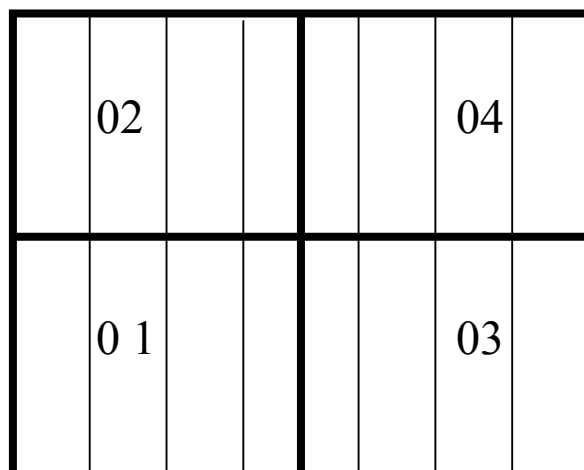


Figura 4.4 - Plano de amostragem para área 1 e área 2

No dia 01/06/2000 foram coletadas as amostras das áreas de realocação segundo os planos de amostragem das Figuras 4.3 e 4.4 .

4.1.3 Metodologia de Coleta de Solo

As amostras de solo superficial de todas as áreas foram coletadas utilizando-se trados cromados, tipo parafuso (Figuras 4.5 e 4.6). Foram retiradas cerca de 600 gramas de amostra em cada ponto de amostragem.



Figura 4.5 : Coleta de amostra de solo na Estrada Camboaba com trado tipo parafuso



Figura 4.6 : Trado tipo parafuso com amostra de solo aderida

As amostras coletadas foram retiradas do trado (Figura 4.7), embaladas em papel *Kraft*, forrado com papel de alumínio (Figuras 4.8, 4.9 e 4.10), identificadas com etiquetas (Figura 4.11), acondicionadas em sacos de polietileno (Figura 4.12) e transportados ao laboratório para posterior análise.



Figura 4.7 : Retirada de amostra de solo do trado



Figura 4.8 ; Amostra de solo pronta para ser embalada



Figura 4.9 : Amostra de solo embalada em papel de alumínio



Figura 4.10: Amostra de solo sendo embalada com papel kraft



Figura 4.11 : Etiquetação da amostra de solo



Figura 4.12 : Amostra de solo sendo ensacada

Entre a coleta de cada amostra composta, os trados foram limpos com escova para remover o solo aderido, enxaguados com água potável e com acetona grau pesticida (Figuras 4.13 e 4.14).



Figura 4.13 : Limpeza do trado com escova.



Figura 4.14 : Limpeza do trado com acetonaRP

4.2 – Preparo das amostras

As amostras de solo superficial foram secas à temperatura ambiente. Após a secagem, foram moídas e peneiradas de forma a possibilitar, na etapa final do processo de preparação, a obtenção de uma amostra homogênea (USAID/EPA/FDA, 1997).

Durante a moagem, foram utilizados grau e pistilo. As amostras, depois de maceradas, eram peneiradas por 10 minutos, em peneirador magnético com peneira de 20 *mesh*. O resíduo que não passava pela peneira retornava ao grau. Esse procedimento era repetido ainda uma terceira vez.

Após a tamização, as amostras foram quarterizadas (homogeneizadas) seguindo o procedimento descrito abaixo:

Cada amostra foi colocada em uma bandeja de aço inoxidável e subdividida em quatro partes iguais designadas de A, B, C e D (Figura 4.15).

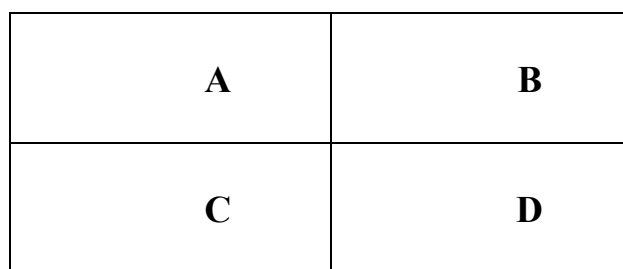


Figura 4.15 : Disposição do solo tamizado na bandeja de aço inoxidável

As partes A e D foram passadas em um quarterizador de aço inoxidável contendo 8 canaletas. Após a quarterização, a amostra foi recolhida, formando a porção 1. As partes B e C foram por sua vez quarterizadas e misturadas para formar a porção 2. As porções 1 e 2 foram recombinadas e a operação de quarterização repetida mais duas vezes para obtenção da amostra homogeneizada conforme esquema apresentado na Figura 4.16.

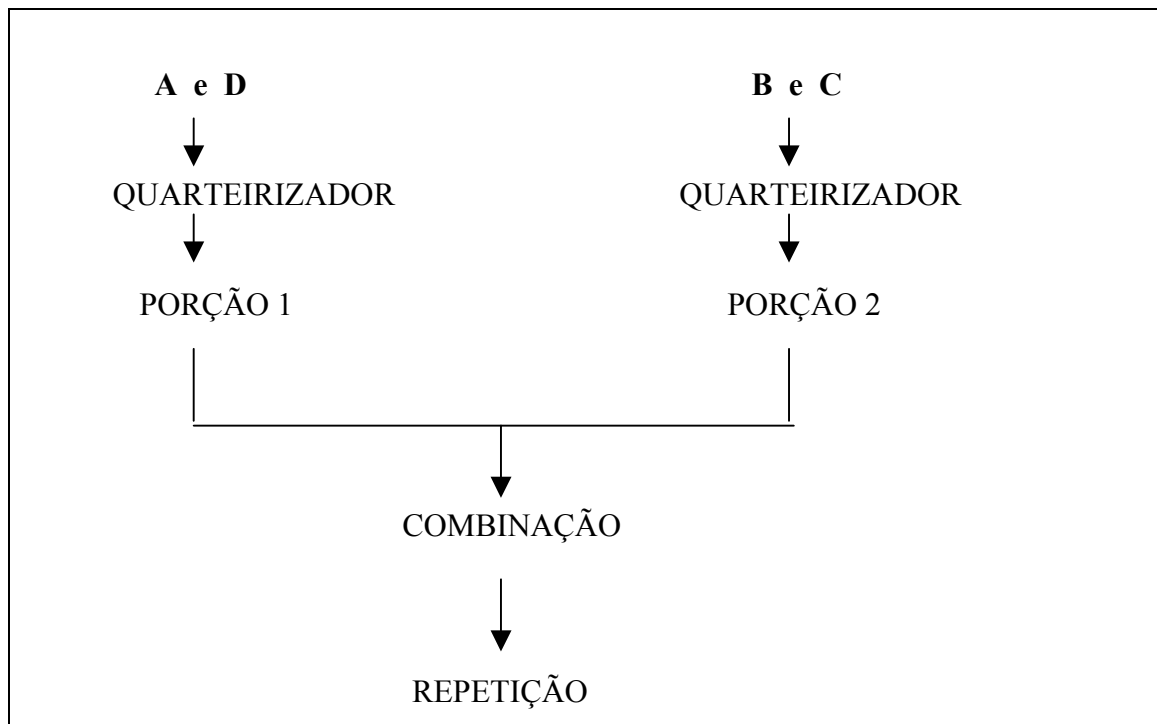


Figura 4.16 – Esquema utilizado na quarterização das amostras de solo

Após o processamento de cada amostra, todo o material utilizado foi limpo por lavagem com detergente alcalino Extran[®] por três vezes, enxaguado exaustivamente com água corrente e água ultrapura. Finalmente, foi feito outro enxágüe com acetona grau resíduo de pesticida (RP).

Terminada a homogeneização das amostras, foram as mesmas acondicionadas em frascos de vidro e vedadas com batoque de teflon[®] e tampa de baquelite. Os vidros utilizados para o acondicionamento das amostras foram limpos conforme o procedimento descrito na seção 4.3.2.

4.3 – Padronização das condições analíticas

4.3.1 – Equipamentos, materiais, reagentes e gases

Equipamentos e materiais:

- Cromatógrafo a gás Perkin Elmer Modelo *AutoSystem XL* com detector de captura de elétrons (Ni^{63}).
- Coluna capilar de sílica fundida PE-5 (dimetilpolisiloxano com 5% de fenil), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme da fase estacionária.
- Programa *Validation Manager* versão 1.35 da Merck para tratamento estatístico dos dados.
- Balança analítica Mettler AE 2000, tipo AE 200-s, fabricada pela Mettler Instruments, AG. (0,0000 grama)
- Estufa com circulação de ar e termostato regulável até 200°C para secagem do material, modelo UT-6, fabricada pela Heraeus Instruments .
- Evaporador rotativo Büchi Rotavapor R-144V29P com bomba de vácuo KnF neuberger tipo N820-3 FT18.
- Agitador orbital com termostato: Innova 4330, fabricado pela New Brunswick Scientific.
- Peneirador: Agitador de peneiras para análise granulométricas série 9803, tipo magnético, fabricado pela Bertel Indústria Metalúrgica LTDA com peneira de 20 *mesh* da marca granutest, fabricada pela Telastem Peneiras para Análise LTDA.
- Destilador e deionizador de água de alta pureza (ASTM 1).
- Sistema de purificação de água Milli-Q modelo *Academic Q-Gard 1*.
- Aparelho de ultra-som: modelo T 1440 com timer, fabricado pela Unique Ind. e Com. de Produtos Eletrônicos LTDA. Frequência do ultra-som: 40 KHz. Potencia ultra-sônica : 81W.
- Colunas descartáveis de Florisil ® (Mg_2SiO_3), com 6 mL (1000 mg) de fase sólida *Spe J.T. Baker* lote N21551.
- Papel de filtro Whatman 41, com 11 cm de diâmetro.
- Trado de aço inoxidável tipo parafuso.

Reagentes e gases

- Hexano grau resíduo de pesticidas (RP) : OmniSolv[®] Un1208,
- Acetona grau resíduo de pesticidas (RP) : OmniSolv[®] Un1090
- Diclorometano grau resíduo de pesticidas (RP) : Merck
- Isoctano grau resíduo de pesticidas (RP) : Merck.
- Sulfato de sódio anidro: Merck.
- Detergente para limpeza de vidraria Extran[®] alcalino (Merck) .
- Nitrogênio ultrapuro fornecido pela Air Liquide Brasil S.A..
- Hélio ultrapuro fornecido pela Air Liquide Brasil S.A..

Padrões analíticos

Os padrões analíticos utilizados (Quadro 4.1) foram fornecidos pela AccuStandard Inc.

Quadro 4.1 – Padrões analíticos de HCH

Padrão	Concentração (%)	Referência	Lote
α - HCH	98,1	PO10N	0911942 A
β - HCH	100	PO11N	1987-B-1
γ - HCH	99,3	PO59N	5-969-C
δ - HCH	98,6	PO12N	1987-D

4.3.2 – Limpeza e teste da vidraria e dos reagentes

Toda a vidraria utilizada durante as análises foi limpa conforme o procedimento abaixo descrito:

A vidraria foi deixada em imersão em solução aquosa a 10 % de detergente alcalino Extran[®].

Posteriormente, foi ultrassonificada na solução de Extran[®] por 12 minutos e, após, enxaguada com água corrente, com água deionizada de alta pureza (Milli-Q) e acetona grau resíduo de pesticida (RP). A vidraria não volumétrica foi seca em estufa para secagem de material com fluxo de ar à temperatura de 40°C. Após, foi embalada em papel alumínio.

As condições dos reagentes e materiais foram consideradas adequadas quando, pela análise cromatográfica, não foram identificados compostos com tempos de retenção semelhantes aos das substâncias analisadas .

O sulfato de sódio RP foi lavado com acetona RP e seco em mufla por 4 horas à temperatura de 550°C.

No início de cada dia de injeção, foi realizada uma corrida sem injeção de nenhum composto e, a cada 10 determinações analíticas realizadas ao longo do dia, era feito um branco do processo. Todo processo analítico foi efetuado visando-se manter sob controle todo o procedimento de limpeza da vidraria e dos reagentes.

Os solventes utilizados nas análises foram testados por lotes. Concentrou-se 1000 mL do solvente em evaporador rotativo a um volume final de 1 mL. Este concentrado foi injetado no cromatógrafo sob as mesmas condições analíticas do método utilizado para detecção dos isômeros α -, β -, γ -, δ - HCH.

As colunas de Florisil[®] foram testadas pela passagem de 5 mL de solução de acetona-hexano (80:20) e 15 mL de solução de diclorometano-hexano (70:30). O extrato foi reduzido a 1mL e analisado cromatograficamente sob as mesmas condições das amostras. Os solventes e as colunas foram considerados dentro das especificações exigidas no método quando, na análise cromatográfica, não foram identificados compostos cujos tempos de retenção estivessem na mesma faixa dos tempos de retenção dos isômeros α -, β -, γ -, δ - HCH.

4.3.3 – Preparo das soluções para extração e das soluções-padrão

Foram utilizadas as seguintes soluções extratoras:

- Acetona-hexano 80:20 (v/v) ;
- Diclorometano-hexano 70:30 (v/v) .

As soluções padrão foram preparadas a partir de padrões analíticos fornecidos pela *AccuStandrd Inc.* , conforme especificado na Seção 2.3.1 .

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque de cada isômero do HCH isoladamente, com concentrações de aproximadamente 10 mg/L em isoctano RP.

A partir das soluções estoque iniciais, foram preparadas, por diluição com isoctano RP, soluções intermediárias com concentração de aproximadamente 100 μ g/L.

Para o estudo da linearidade das curvas foram preparadas novas soluções padrão a partir das soluções de concentração intermediária. Foi preparada, também, uma solução contendo 1 μ g/L, de cada um dos quatro isômeros para determinação das condições cromatográficas e ensaios de recuperação. Essas soluções foram utilizadas para a confecção das curvas de calibração de cada isômero do HCH.

As soluções para extração foram preparadas com provetas, enquanto todas as soluções-padrão, bem como suas diluições foram feitas em balões volumétricos.

4.4 – Metodologia analítica

4.4.1 – Extração dos isômeros α –, β –, γ – e δ –HCH da matriz de solo

As várias técnicas de extração existentes incluem a extração por Soxhlet, agitação (*shaking*), sonificação, dispersão mecânica por alta frequência e destilação por arraste de vapor (Hill, 1974 ; Lopes-Avila, 1983).

Os pesticidas podem ser extraídos das matrizes de solo com vários solventes tais como: metanol, acetonitrila, acetona, acetato de etila, ou misturas aquosas desses solventes. O solvente escolhido (ou mistura de solventes) deve extrair eficientemente os compostos de interesse e minimizar a coextração de interferentes (Papadopoulou-Mourkidou, 1997).

A metodologia de extração utilizada foi a descrita por Picó *et al* (1994), na qual foi incluída uma etapa de agitação em *shaker* anterior à extração por ultra-som, para otimizar o processo.

Aproximadamente 1g de solo da estrada, previamente preparado como descrito no item 2.2, foi pesado no interior de um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se em seguida 50 mL de solução acetona - hexano (80 : 20 v/v). Os erlenmeyers contendo a mistura de solo e solventes, foram colocados sob agitação de 300 rpm à temperatura constante de 25 °C, durante 60 min.

Após a agitação, os frascos foram levados ao ultra-som por 12 min.

A solução foi filtrada em papel *Whatman* nº 41 para retenção do solo.

Após a filtração, o solvente presente no filtrado do item anterior foi evaporado em evaporador rotativo com temperatura do banho a 40 ° C, sob pressão de 400 mm Hg, para obter um extrato com volume final de 1 mL.

4.4.2 – Purificação e concentração dos extratos de solo

Dependendo do tipo de matriz, os extratos podem conter grandes quantidades de gorduras ou pigmentos que podem permanecer após a sua concentração (Mukherjee, 1996). Para evitar interferência nos cromatogramas, os extratos obtidos na etapa de concentração foram purificados seguindo a metodologia descrita por Picó *et al* (1994).

A purificação ocorreu através da passagem do extrato concentrado obtido no item anterior por colunas descartáveis com leito de Florisil®. Acima do leito de Florisil® foi colocado sulfato de sódio anidro previamente aquecido em mufla (item 4.3.2).

Nesse processo, os pesticidas não ficam retidos na fase sólida da coluna, a qual retém as impurezas de características polares da amostra, tais como os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e substâncias que apresentam hidroxilas fenólicas - compostos presentes na matéria orgânica do solo (Picó *et al*, 1994).

A eluição dos isômeros α -, β -, γ - e δ - do HCH da coluna foi feita com 5 mL de solução de hexano-diclorometano (70 : 30 v/v).

Ao eluato obtido foi adicionado 0,5 mL de isoctano RP. Posteriormente foi evaporado em corrente de nitrogênio super seco até quase a secura e o volume final foi retomado em isoctano a 1 mL. O extrato assim obtido foi transferido para *vials* de vidro com tampa de teflon e estocados a -25°C , para posterior análise cromatográfica.

4.5 – Análise cromatográfica dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH

Para a análise dos compostos α -, β -, γ - e δ - HCH foi adotada a metodologia EPA 608 (USEPA, 1984), a qual compreendeu 05 etapas:

1. Estabelecimento das condições cromatográficas;
2. Estudo da linearidade da curva de calibração para os compostos estudados;
3. Estudo da recuperação dos compostos estudados em amostras controle ;
4. Análise e quantificação dos compostos organoclorados de interesse nas amostras de solo da estrada Camboaba, provenientes do processo de purificação;
5. Tratamento estatístico dos resultados obtidos.

4.5.1 – Condições cromatográficas

Os isômeros α -, β -, γ - e δ - do HCH foram separados, identificados e quantificados por cromatografia gasosa de alta resolução, usando um detector de captura de elétrons (Ni^{63}), nas seguintes condições de análise:

- a) Coluna: coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária PE-5 (dimetilpolisiloxano com 5% de fenil), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme da fase estacionária;
- b) Gás de arraste: hélio ultra-puro, a um fluxo de 1 mL/min., com pressão de aproximadamente 15 psi na cabeça da coluna;
- c) Gás de *make up*: nitrogênio ultra-puro, com fluxo de 40 mL / min.;
- d) Temperatura do injetor: 270°C ;

- e) Temperatura do detector: 300 °C;
- f) Volume injetado: 1 µL ;
- g) Técnica de injeção: manual, com divisão de fluxo (*split*) na razão de divisão da amostra de 1:10 ;

A programação da temperatura do forno encontra-se no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 : Programação de temperatura do forno do cromatógrafo

Temperatura	Tempo	Rampa
100°C	2 min.	15°C/min.
180 °C	10 min.	30°C/min.
280 °C	20 min.	

Todas as amostras de solo foram extraídas e injetadas em triplicata. Os valores, apresentados no capítulo de resultados, expressam a média aritmética obtida inicialmente das três injeções de cada extrato e, posteriormente, dos extratos de cada amostra. Para os pontos onde os extratos das amostras apresentaram concentração de um dos isômeros α -, β -, γ - ou δ -HCH acima de 200 µg/kg, as amostras foram diluídas em isooctano e reinjetadas até que se atingisse valores que estivessem compreendidos dentro das faixas de linearidade estabelecidas.

O tempo total de cada corrida cromatográfica foi de 34 minutos.

O limite de detecção determinado para o método analítico utilizado foi de 1 micrograma para cada um dos isômeros do HCH estudados por quilograma de solo seco (1µg/kg). Nessa concentração, os picos cromatográficos dos isômeros do HCH possuíam área no mínimo três vezes maior do a do ruído.

Para efeito de cálculo das concentrações médias dos isômeros de HCH nas amostras, adotou-se a concentração de 1 µg/kg, para valores abaixo do limite de detecção do método.

4.5.2 - Curva de calibração para os isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH

O estudo da curva foi realizado com a utilização do programa *Validation Manager version 1.35* - Merck.

Foram preparadas 4 curvas de calibração (uma para cada isômero) para os isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH diluídos em isoctano (Anexo 1).

Para elaboração de cada curva foram utilizadas as soluções padrão nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 $\mu\text{g} / \text{L}$ do respectivo isômero.

4.5.3 – Estudo da recuperação dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH no solo padrão

Para esse estudo procurou-se um solo com características físico-químicas semelhantes às do solo da Cidade dos Meninos. O solo utilizado foi o da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro, em área anteriormente identificada por Oliveira (1994).

Contaminou-se o solo padrão de forma a se obter 5 frações de solo com concentrações de 25, 75 e 100 μg de HCH por Kg de solo para cada um dos quatro isômeros do HCH em questão.

Para cada amostra de solo contaminado com os quatro isômeros do HCH estudados, pesou-se uma amostra de 10 g do solo previamente seco da Floresta da Tijuca, a qual foi coberta com 50 mL de hexano em um balão de vidro próprio para a homogeneização de sólidos. A essa amostra adicionou-se volume definido de solução-padrão de 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ de α -, β -, γ - e δ - HCH . A amostra contaminada permaneceu em repouso por 48 h. Após foi levada ao rotavapor para retirada do solvente até restarem poucos mL e, depois, à secura em atmosfera de N_2 .

As amostras foram extraídas e analisadas para determinação da recuperação dos compostos α -, β -, γ - e δ - HCH conforme o procedimento descrito para as amostras de solo da Cidade dos Meninos.

Os valores de recuperação obtidos estão apresentados no Quadro 4.3.

Quadro 4.3 : Valores de recuperação (%) e desvio padrão (S) para os isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH nas concentrações usadas nos estudos de recuperação

Composto	25 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	S	75 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	S	100 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	S
α -HCH	88	6	89	16	93	2
β -HCH	87	7	86	14	96	1
γ -HCH	81	10	92	18	97	1
δ -HCH	82	7	79	12	88	2

4.5.4 – Análise e quantificação dos compostos estudados em amostras de solo.

As amostras foram analisadas usando-se como referência para diluições as faixas de linearidade previamente estabelecidas na Seção 4.5.2.

O sistema cromatográfico foi calibrado a cada 10 amostras analisadas.

As curvas de calibração foram consideradas adequadas ao sistema analítico quando apresentavam um coeficiente de linearidade de a 0,99 para cada composto avaliado.

No Anexo 2 pode-se observar os cromatogramas obtidos segundo as condições especificadas no item 4.5.1 para o ponto E0840 da estrada Camboaba (documento 1) e amostra 3 da área de realocação 1 (documento 2).

Para cada amostra injetada, o seu resultado foi calculado e expresso em mg/Kg utilizando-se a expressão abaixo (Gimenez, 1999):

$$\text{mg/Kg} = \frac{n(\text{ng}) \times V_f(\text{mL}) \times f.\text{dil.}}{\text{p.a.}(\text{g}) \times V.\text{inj.}(\mu\text{L})}$$

Onde: n = quantidade encontrada do analito através da curva de calibração (ng)

V_f = volume final (mL)

f.dil. = fator de diluição

p.a. = peso da amostra (g)

V. inj. = volume de injeção (μL)

5 - Resultados e discussão

A constatação da presença de HCH na Cidade dos Meninos levou à realização de pesquisas com o objetivo de determinar a extensão e o grau de contaminação da, tendo em vista possíveis danos à saúde da população área (Oliveira, 1994 ; Braga, 1996 ; Borges, 1996 ; Mello, 1999 ; Bastos, 1999). Os autores dos trabalhos acima citados confirmaram a contaminação da área e sugeriram a realização de estudos mais detalhados em locais específicos, como a estrada Camboaba (FIOCRUZ, 1998), necessidade esta ratificada posteriormente por diversas instituições (FIOCRUZ, MS, FEEMA, 2000).

De forma semelhante, a determinação do Ministério da Saúde de realizar novo processo de intervenção na área foco torna necessária a remoção dos moradores próximos à área, baseada no princípio da precaução (Freitas, 1998). A remoção dessas famílias, além de afastá-las da área de maior concentração de compostos organoclorados, evitaria expô-las aos riscos decorrentes do emprego de outras técnicas de remediação. Os três locais indicados para a realocação pela Associação de Moradores da Cidade dos Meninos foram analisados no presente trabalho para evitar que as novas residências sejam construídas em locais com grau de contaminação inaceitável para habitação.

As 48 amostras de solo superficial coletadas ao longo da estrada Camboaba, juntamente com as 22 amostras coletadas nas 3 áreas destinadas à realocação e a amostra coletada no ponto denunciado como tendo sido aterrado com resíduos da fabricação do HCH, foram analisadas por cromatografia gasosa para a quantificação dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH.

Para efeito de cálculo das concentrações de HCH total (soma das concentrações dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH), as concentrações inferiores a 1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ foram consideradas como sendo iguais a 1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

O solo da área da Cidade dos Meninos já havia sido caracterizado anteriormente, em seus principais parâmetros físico-químicos, tais como granulometria, composição mineralógica, pH, conteúdo de matéria-orgânica (MO) e macronutrientes por Oliveira (1994), Borges (1996) e Bastos (1999).

5.1. - Concentrações residuais de HCH total e dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH na estrada Camboaba

Os resultados obtidos para as concentrações de HCH total e dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH, ao longo de toda a extensão da estrada Camboaba, encontram-se na Tabela 5.1.

Nas amostras coletadas ao longo da estrada, a concentração de HCH total variou entre 23 $\mu\text{g/kg}$ (E3710) e 23729 $\mu\text{g/kg}$ (E0770).

O ponto E0770 apresenta-se como o de maior concentração para cada um dos quatro isômeros individualmente e, conseqüentemente, para o HCH total (23729 $\mu\text{g/kg}$ de solo).

Tabela 5.1 - Concentrações residuais de HCH total (soma dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH) e dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH e ($\mu\text{g/kg}$) no solo superficial da Estrada Camboaba

Distância do pórtico de entrada (m)	α - HCH ($\mu\text{g/kg}$)	β - HCH ($\mu\text{g/kg}$)	γ - HCH ($\mu\text{g/kg}$)	δ - HCH ($\mu\text{g/kg}$)	HCH total ($\mu\text{g/kg}$)
0000	83	89	5	8	185
0070	8	105	5	7	125
0140	9	30	3	4	46
210	35	65	4	7	111
0280	5	27	<1	<1	34
0350	33	505	8	10	556
0420	469	730	38	1	1238
0490	101	71	4	<1	177
0560	267	222	6	<1	496
0630	49	804	32	9	894
0700	183	125	5	<1	314
0770	9239	11437	1832	1221	23729
0840	2332	4642	222	100	7296
0910	83	295	9	11	398
0980	24	67	<1	<1	93
1050	17	214	15	6	252
1120	44	379	4	<1	428
1190	5	36	<1	<1	43
1260	6	43	<1	<1	51
1330	23	87	<1	<1	112
1400	5	37	<1	<1	44
1470	37	279	4	<1	321
1540	28	40	8	14	90
1610	16	72	9	16	113
1680	16	267	11	6	300
1750	6	49	<1	<1	57
1820	18	102	<1	<1	122

(continua)

(continuação)

Distância do pórtico de entrada (m)	α- HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	β- HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	γ- HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	δ- HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1890	2238	2235	37	<1	4511
1960	2735	3314	85	9	6144
2030	1299	1623	76	52	3050
2100	2154	2021	32	<1	4208
2170	352	740	36	48	1176
2240	174	145	<1	<1	321
2310	9	37	<1	10	57
2380	9	41	<1	11	62
2450	11	24	6	10	51
2520	10	21	<1	14	46
2590	7	15	<1	11	34
2660	9	22	7	14	52
2730	7	11	<1	13	32
2800	8	16	9	15	48
2870	13	16	<1	<1	31
2940	5	21	16	<1	41
3010	7	13	8	15	43
3080	12	23	9	9	53
3150	7	8	4	13	32
3220	9	7	6	13	35
3290	19	21	8	<1	49
3360	11	12	5	4	32
3430	9	5	8	12	34
3500	9	5	12	13	39
3570	8	7	9	9	33
3640	10	5	7	14	36
3710	9	5	9	<1	24
3780	9	8	10	11	38
3815	9	6	11	13	39

Limite de detecção : 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

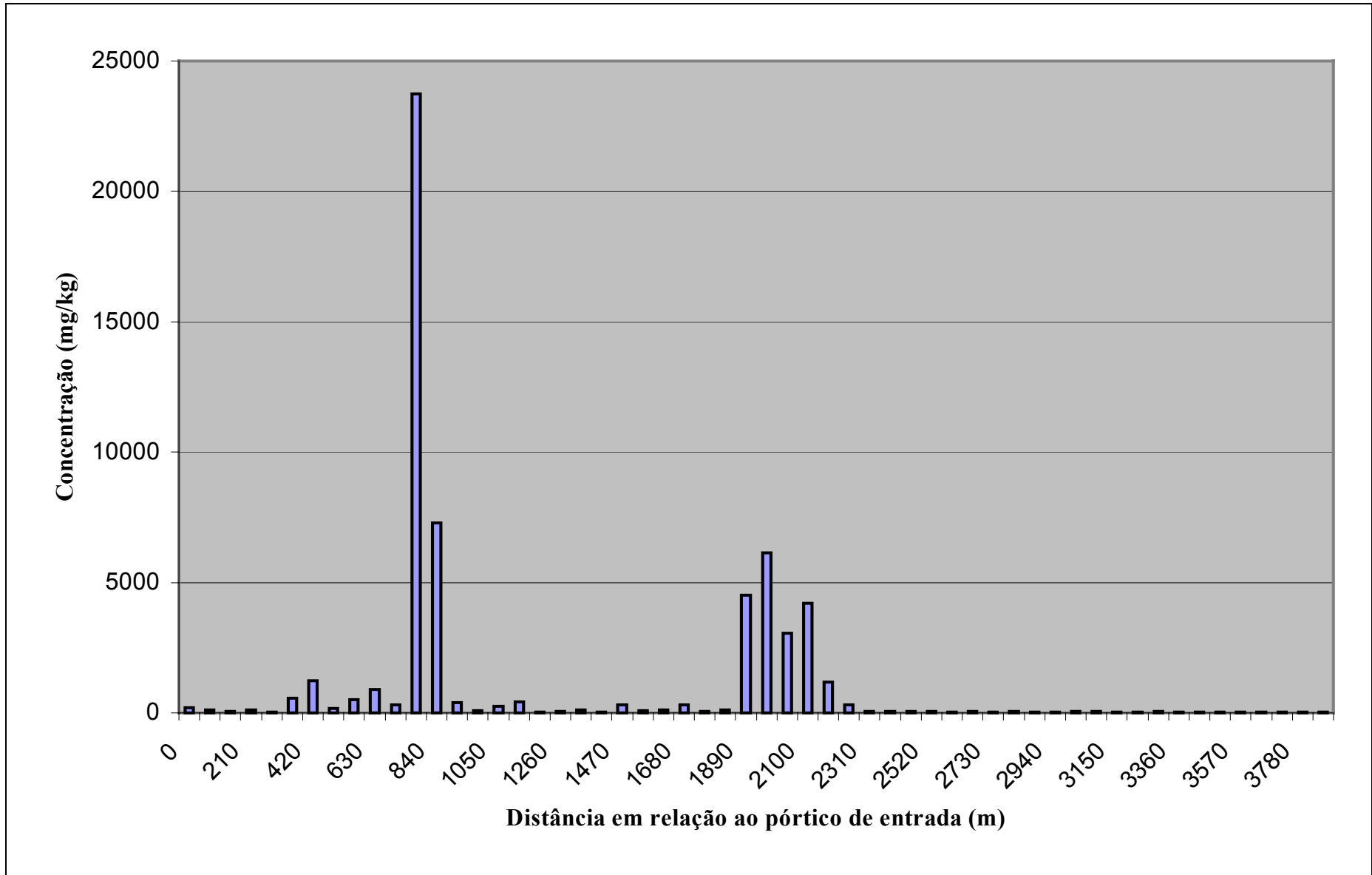


Figura 5.1 - Concentração residual de HCH total (soma dos isômeros α - , β - , γ - e δ - HCH) em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo superficial da estrada Camboaba em relação ao pórtico de entrada (0 metros)

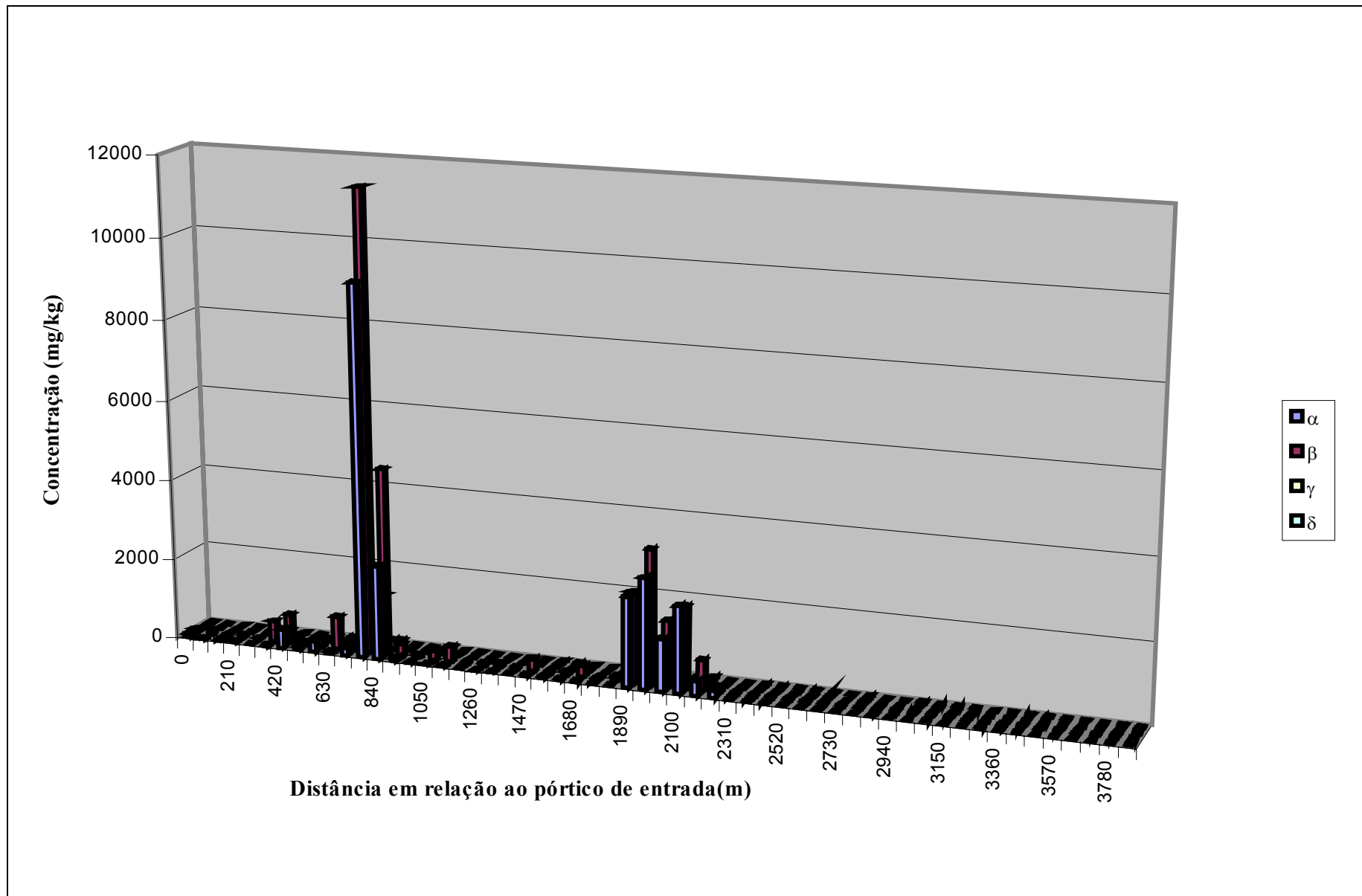


Figura 5.2 – Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial da estrada Camboaba, em relação ao pórtico de entrada.

As Figuras 5.1 e 5.2 representam, respectivamente, a distribuição de HCH total e dos quatro isômeros do HCH estudados, ao longo da referida estrada, tomando como ponto zero o pórtico de entrada (0000 m) e como ponto final a bifurcação da estrada em várias trilhas (3815 m), o que ocorre em frente à igreja católica da Cidade dos Meninos.

Observando-se os gráficos apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2 nota-se a existência de dois locais distintos onde a concentração de HCH é claramente maior do que no restante da estrada. Esses dois locais (chamados de focos secundários) ficam compreendidos pelos seguintes pontos de amostragem:

- Foco secundário 1, entre os pontos de amostragem E0770 – E0840 , com concentrações de HCH total entre 23729 e 7296 $\mu\text{g}/\text{kg}$;
- Foco secundário 2, entre os pontos de amostragem E1890 – E2170 , com concentrações de HCH total entre 1176 e 6144 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

A área foco, principal local de disseminação de compostos organoclorados (Figura 5.1), localiza-se ao lado da estrada Camboaba, entre os pontos de amostragem E2030 e E2240, na área compreendida pelo foco secundário 2. Bastos (1999), em amostra de solo coletada entre a área foco e a estrada Camboaba, encontrou concentração de 2000 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de HCH total e, após a estrada, nesse mesmo sentido, 7000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de HCH total . Tais valores estão de acordo com os valores encontrados no presente trabalho para o foco secundário 2 .

A hipótese inicialmente levantada de que a contaminação da estrada possa ocorrer somente pelo transporte aéreo de material particulado contaminado disperso no ar, proveniente da área foco, foi descartada em relação ao foco secundário 1 pela análise das Figuras 5.1 e 5.2. Observa-se, nessas figuras, que os valores de concentração de HCH são menores na medida em que se afastam da área foco, mais acentuadamente em direção à administração da Cidade dos Meninos. Essa diminuição era esperada, considerando-se a área foco como a fonte de disseminação do HCH, como pode ser observado nos trabalhos de Oliveira (1994) e Bastos (1999). Contudo, os pontos E0770 e E0840 apresentam concentrações de HCH maiores do que aquelas encontradas em frente à área foco, o que não pode ser atribuído à disseminação natural desses contaminantes. Nesse local, os altos valores encontrados para os isômeros do HCH confirmam as denúncias de antigos funcionários de que a estrada teria sido aterrada com sub-produtos da fabricação do “pó-de-broca”.

Para o foco secundário 2, fica difícil afirmar se os valores observados são devidos somente à disseminação de resíduos da área foco ou também à ação conjunta desses resíduos e de material contaminado utilizado como aterro.

Os resultados das análises determinaram, também, que o aterro com resíduos de HCH não se deu de forma homogênea ao longo da estrada, mas foi realizado pontualmente.

Apesar de os maiores valores de concentração para HCH total estarem localizados nas duas áreas já referidas, a estrada Camboaba se encontra contaminada em toda a sua extensão, principalmente nos 2 km iniciais, como pode ser observado mais facilmente na Figura 3.3. Essa figura apresenta as concentrações de HCH total na estrada, omitindo os valores dos pontos E0770 , E0840 e E1890 a E2170, para facilitar a visualização das concentrações residuais de HCH total nos demais pontos.

Oliveira (1994) realizou análises de amostras de solo superficial na área das residências que se localizam do lado esquerdo da estrada Camboaba (sentido pórtico de entrada → administração). Essas áreas situam-se perpendicularmente à estrada, a cerca de 50 - 100m desta. Todos os pontos analisados pelo referido autor apresentaram valores de HCH total menores do que aqueles coletados no presente trabalho, em localizações similares (Tabela 5.2). Contudo, em dois pontos coletados sobre a estrada, Oliveira (1994) encontrou valores de HCH total cerca de 10 vezes superiores aos encontrados neste trabalho.

Tabela 5.2 – Concentrações de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$) na estrada Camboaba e em pontos de áreas residenciais próximas

Estrada Camboaba		Áreas residenciais próximas ^{a)}	
Ponto de amostragem	Concentração	Ponto de amostragem	concentração
E1400	42	P5	14
E1890	4510	P6	26
E2520	45	P7	27
E2800	48	P3	15
E2940	41	P8	18
E3360	32	P9	18
E3815	39	P10	91

^{a)} Oliveira, 1994.

O uso de patrôas para aplainar a estrada, raspando a sua superfície (Figura 5.4) e distribuindo a terra, não mostrou ser capaz de disseminar o HCH de forma homogênea pela estrada. Contudo, repetidas passagens, no decorrer dos anos, podem vir a alterar as concentrações dos contaminantes em um ponto específico.

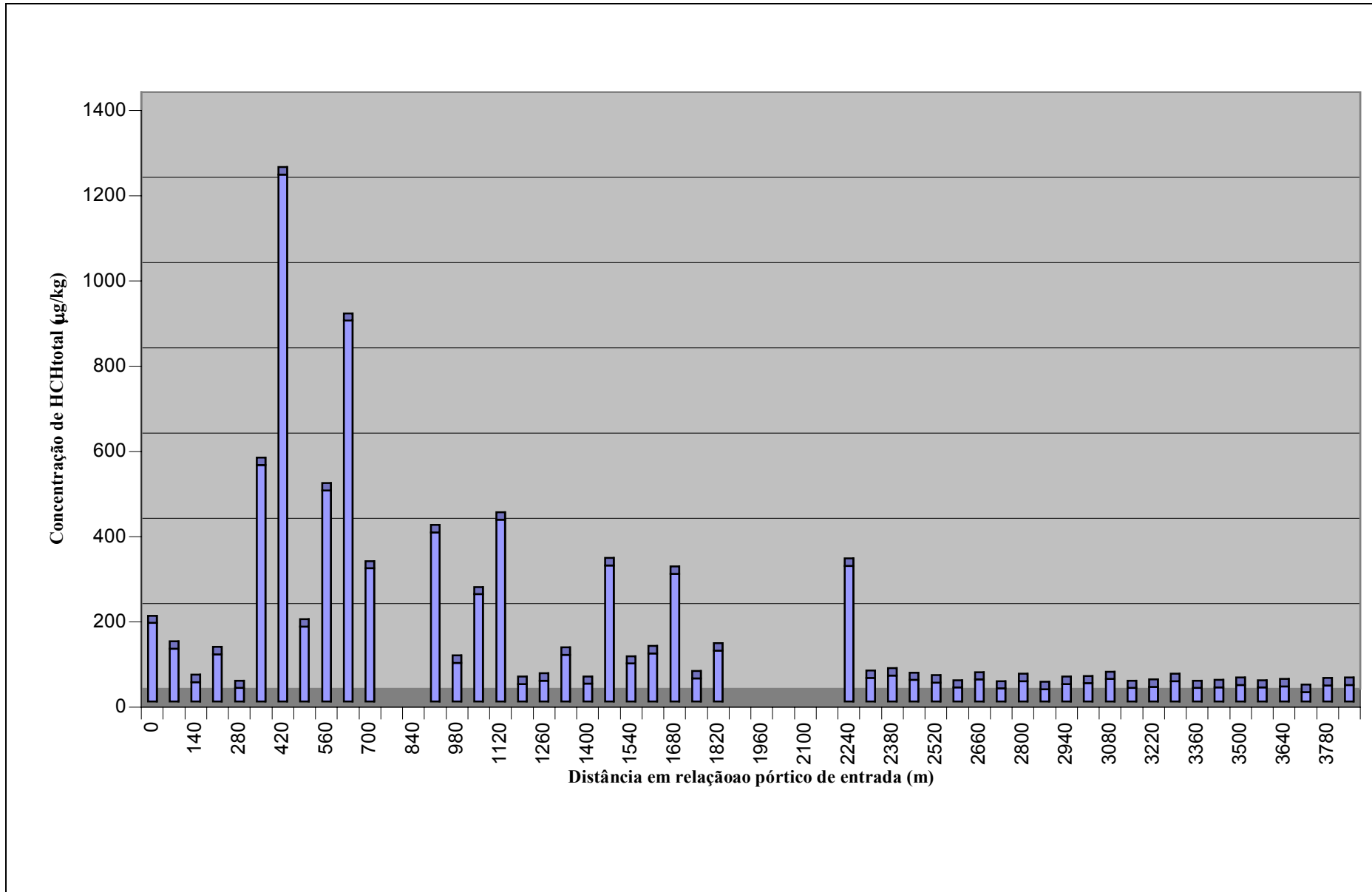


Figura 5.3 – Concentração residual de HCH total (soma dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH) no solo superficial da estrada Camboaba ($\mu\text{g}/\text{kg}$) em relação ao pórtico de entrada (0 metros), excluindo os pontos E0770, E0840 e E1890 a E2170

O HCH adsorvido as partículas do solo raspado pela patola pode ter sido arrastado pelo vento ou pela chuva, ou ainda, uma vez que finamente dividido, volatilizado mais facilmente para a atmosfera (Turnbull, 1996).



Figura 5.4 - Leito aplainado da Estrada Camboaba

Os quatro isômeros do HCH analisados foram encontrados ao longo da estrada Camboaba, com concentrações variando entre :

- 5 a 9239 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo para o isômero α -HCH;
- 5 a 11437 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo para o isômero β -HCH ;
- abaixo do limite de detecção (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$) a 1832 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo para o isômero γ -HCH ;
- abaixo do limite de detecção a 1221 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo para o isômero δ -HCH.

Dentre os isômeros analisados, o β -HCH é o encontrado em maior concentração, na maioria dos pontos amostrados, seguido pelo isômero α -HCH.

Os isômeros γ -HCH e δ -HCH apresentam-se com concentrações bem inferiores aos demais isômeros (Tabela 5.1).

A baixa concentração do isômero γ -HCH nas amostras de solo pode ser explicada pelo fato desse isômero ser o produto de interesse do processo de fabricação do HCH desenvolvido na Fábrica de Produtos Profiláticos. Após a produção do HCH técnico, o isômero γ -HCH era extraído da mistura e purificado, para vir a constituir o lindano. Dessa forma, sua baixa concentração nos resíduos da produção usados para aterrar a estrada era esperada. A menor estabilidade ambiental desse isômero e a possibilidade de sua conversão

nos outros isômeros (WHO, 1991) podem também ter contribuído para os baixos valores encontrados.

A pequena concentração do isômero δ -HCH nas amostras do solo da estrada (Tabela 5.1) era prevista devido à sua pequena quantidade no HCH técnico produzido e, conseqüentemente, no resíduo do processo de purificação do lindano. No Quadro 1.5 pode-se observar que o HCH técnico apresenta 55-70% de α -HCH, 5-14 % de β -HCH , 8-15% de γ -HCH e 2 a 16% de δ -HCH.

Maiores valores para as concentrações residuais dos isômeros β -HCH e α -HCH eram esperados, uma vez que o primeiro apresenta maior estabilidade devido à sua simetria (Kinyanu, 1998), permanecendo por períodos mais prolongados no meio ambiente ((Feidieker, 1995), e o segundo encontrava-se em maior percentual na mistura técnica.

A Figura 5.5 apresenta a relação, em percentagem, dos isômeros α - , β - , γ - e δ -HCH nos pontos com concentrações de HCH total maior do que 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo. Os valores obtidos para cada um dos isômeros ($\mu\text{g}/\text{kg}$) aparecem inscritos como números nas colunas do gráfico da referida figura. Esses resultados confirmam aqueles de Oliveira (1994) e Bastos (1999), onde a ordem de concentração residual encontrada também foi β -HCH > α -HCH > γ -HCH > δ -HCH.

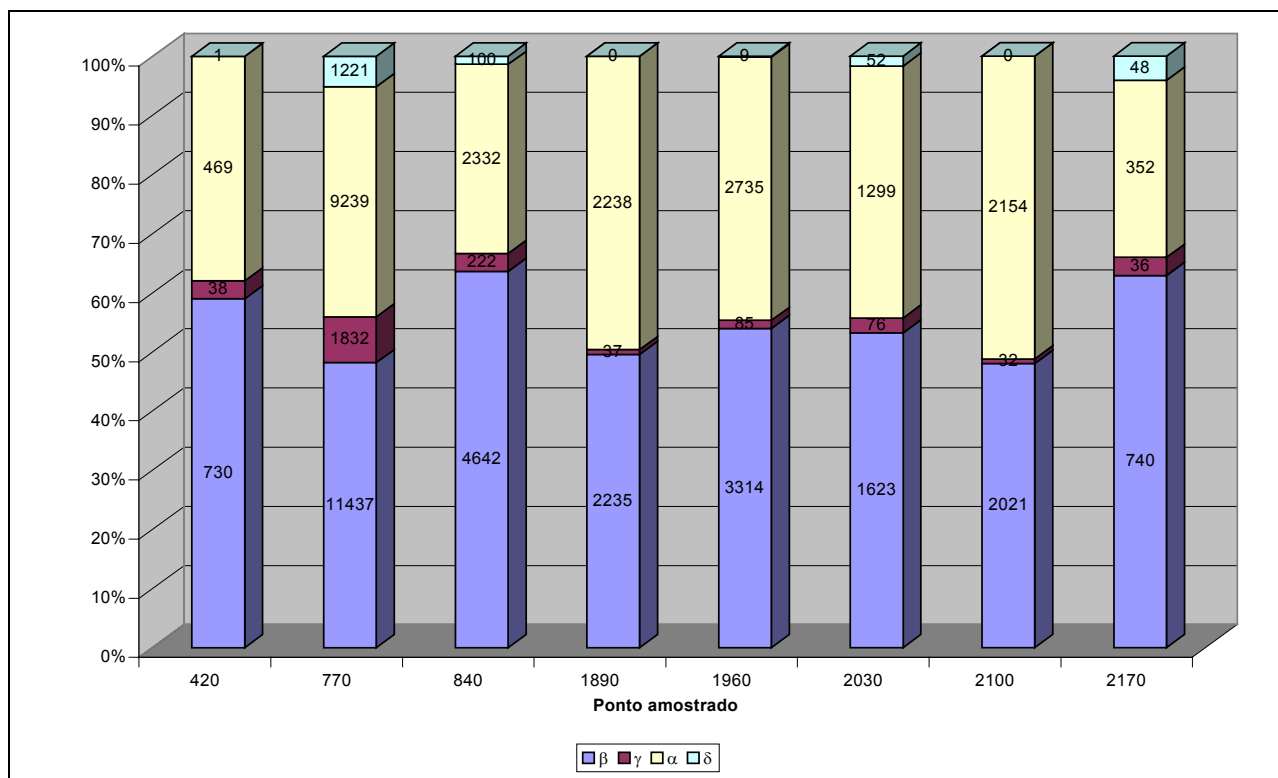


Figura 5.5 – Percentagem dos isômeros α - , β - , γ - e δ -HCH nos pontos da estrada Camboaba com concentração de HCH total maior do que 1000 mg/kg de solo.

5.2 Áreas de realocação

A localização, na Cidade dos Meninos, das três áreas destinadas à realocação das famílias residentes próximas à área foco é mostrada na Figura 4.1.

Na época da realização da coleta das amostras de solo, as áreas 1 e 2 apresentavam-se com plantações de cana-de-açúcar, com cerca de dois anos que estavam sendo cortadas.

Na área 1 pôde-se observar que parte da plantação estava queimada, técnica utilizada antes do corte por alguns agricultores.

Na área 2 foram encontradas embalagens abandonadas de pesticidas.

A área 3 apresentava cobertura vegetal variada, com cerca de 30 cm de altura. Observou-se, no solo, a existência de linhas de plantação, confirmando assim que nas três áreas analisadas houve preparo mecânico do solo para cultivo. Esse preparo pode ter sido realizado por arado e grade ou apenas por grade; de qualquer forma, existiu revolvimento e homogeneização do solo.

Os valores das concentrações residuais dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH e da concentração de HCH total para as amostras de solo coletadas na Área 1 estão na Tabela 5.3, para a Área 3 na Tabela 5.4 e para a Área 2 na Tabela 5.5.

Na área 1, a concentração do isômero α -HCH variou de 6 a 40 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo e para o isômero β -HCH de 3 a 42 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo.

Na a área 2, a concentração do isômero α -HCH variou de 4 a 10 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo e para o isômero β -HCH de 7 a 49 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo.

Na área 3, a concentração do isômero α -HCH variou entre 6 a 19 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo e para o isômero β -HCH de 17 a 21 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo.

Nas amostras das três áreas de realocação não foram encontradas concentrações residuais para os isômeros γ - e δ -HCH até o valor do limite de detecção do método.

Tabela 5.3 – Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 1

Identificação da amostra	α -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	β -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	γ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
01	40	42	<1	<1	84
02	11	26	<1	<1	39
03	26	63	<1	<1	91
04	8	5	<1	<1	15
05	6	3	<1	<1	11

Limite de detecção : 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Tabela 5.4 – Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 3

Identificação da amostra	α -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	β -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	γ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
01	9	21	<1	<1	32
02	13	17	<1	<1	32
03	6	<1	<1	<1	9
04	9	<1	<1	<1	12
05	19	<1	<1	<1	22

Limite de detecção : 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Tabela 5.5 – Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 2

Identificação da amostra	α -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	β -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	γ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
01	7	49	<1	<1	58
02	7	<1	<1	<1	10
03	6	8	<1	<1	16
04	6	7	<1	<1	15
05	10	<1	<1	<1	13
06	<1	11	<1	<1	14
07	<1	31	<1	<1	34
08	<1	10	<1	<1	13
09	<1	7	<1	<1	10
10	<1	14	<1	<1	17
11	4	<1	<1	<1	7
12	<1	<1	<1	<1	4
13	<1	<1	<1	<1	4
14	<1	<1	<1	<1	4
15	<1	<1	<1	<1	4
16	<1	<1	<1	<1	4

Limite de detecção : 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

As Figuras 5.6 e 5.8 mostram as concentrações residuais dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH nas cinco amostras de solo superficial da Área 1 e da Área 3, respectivamente. A Figura 5.7 mostra as concentrações residuais dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH nas dezesseis amostras de solo superficial da Área 2.

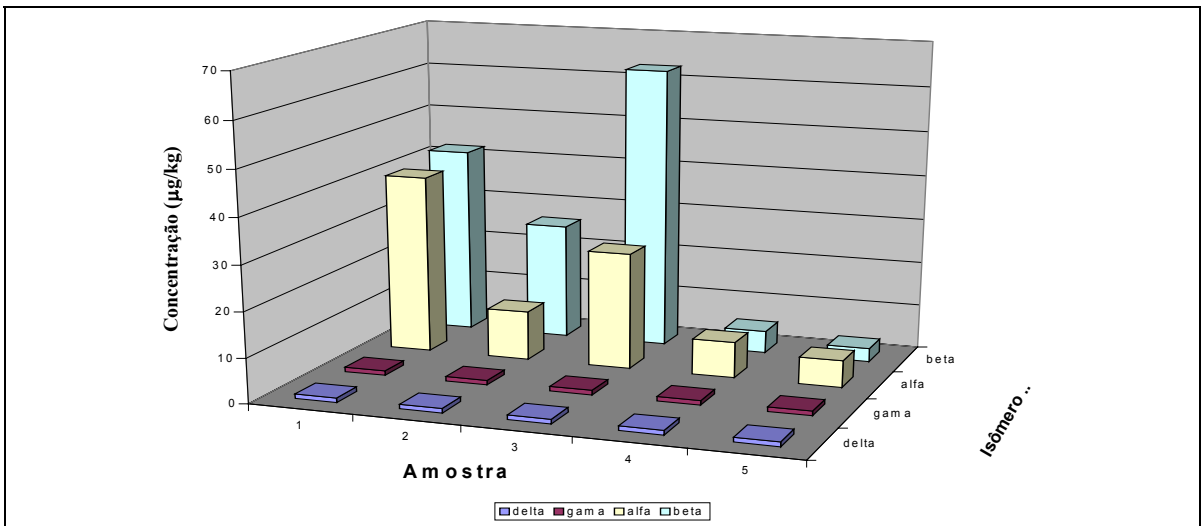


Figura 5.6 - Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 1.

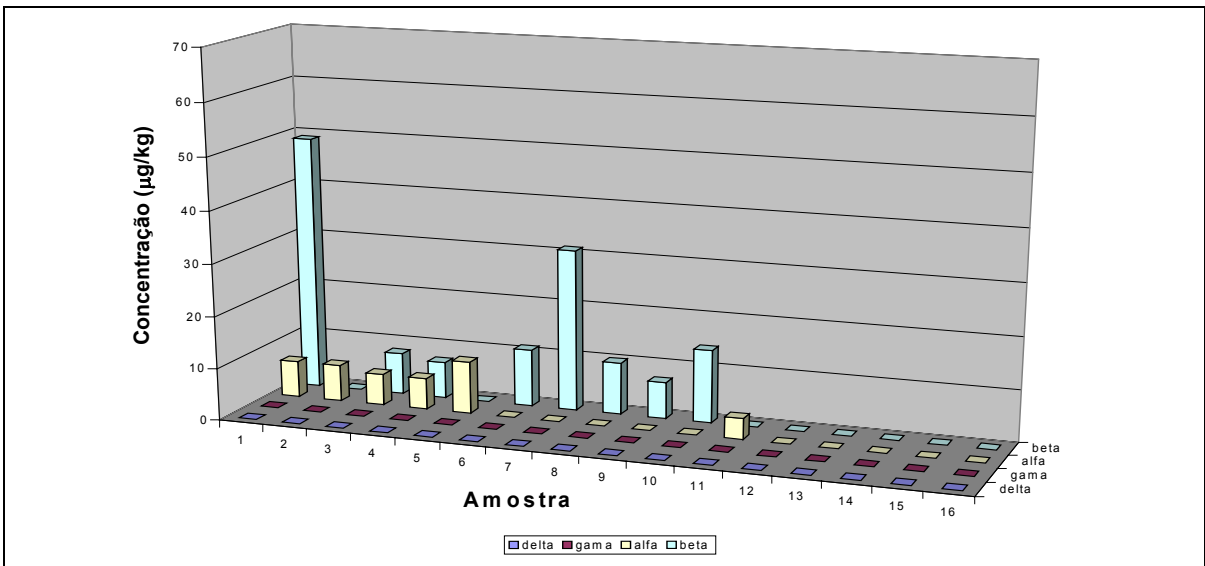


Figura 5.7 - Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 2

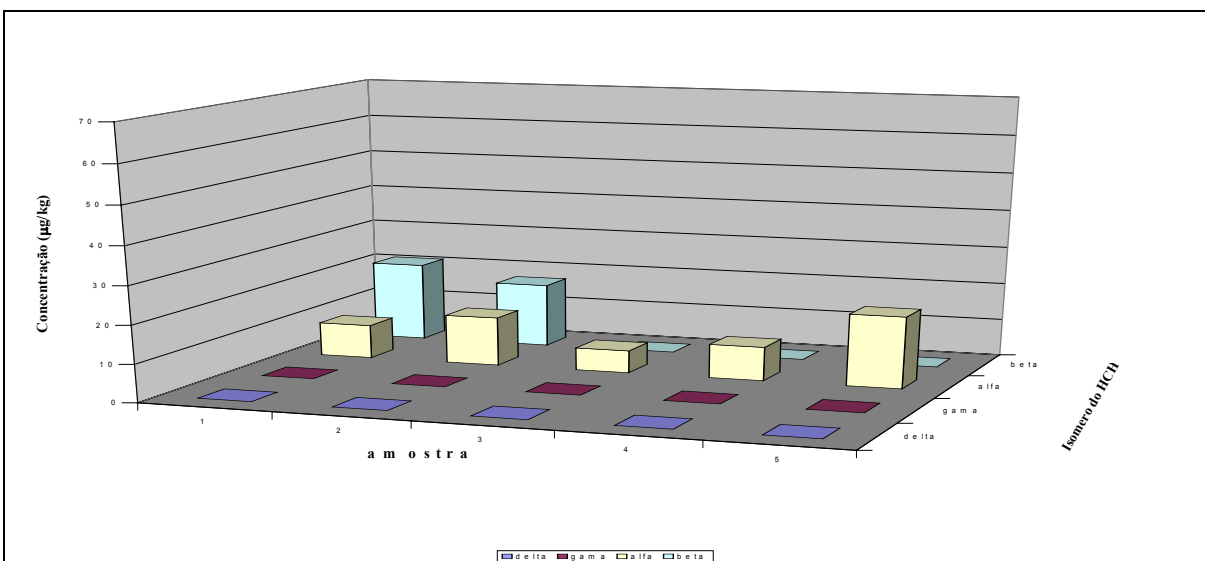


Figura 5.8 - Concentração residual dos isômeros α -, β -, γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas amostras de solo superficial da Área 3

Pode-se observar, nas Tabelas 5.3 , 5.4 e 5.5, que a ordem de concentração para os isômeros do HCH (α - > β - > γ - > δ - HCH) nas três áreas de realocação é a mesma observada na estrada Camboaba e nos trabalhos de Oliveira (1994) e Bastos (1999).

Para efeito de utilização das três áreas para construção de moradias, calculou-se a concentração média de cada um dos quatro isômeros estudados (Figura 5.9), bem como a concentração média de HCH total em cada área (Tabela 5.6).

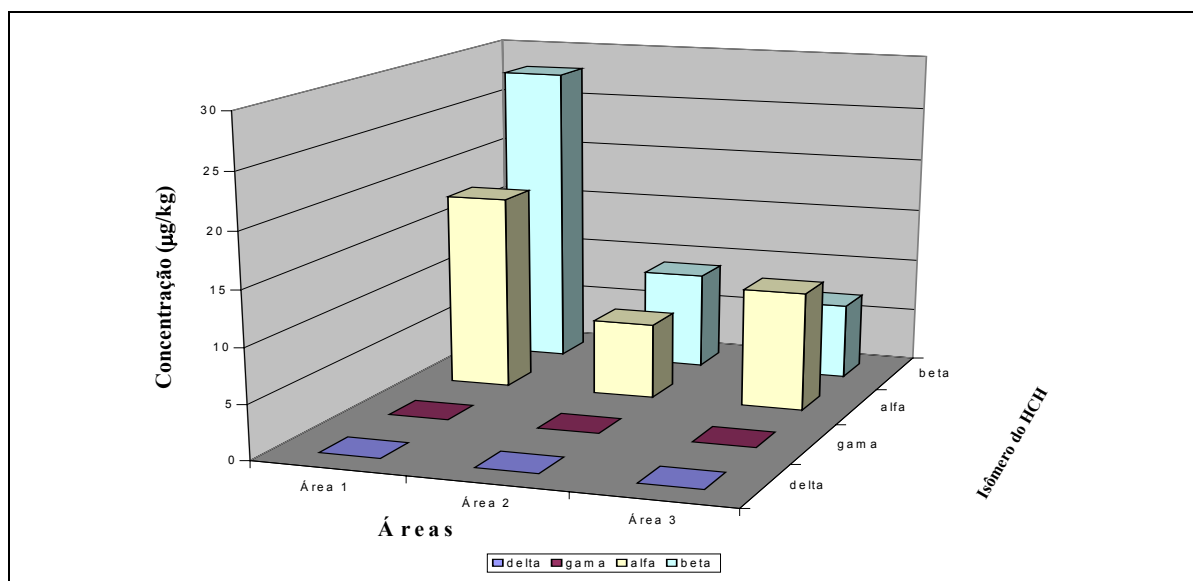


Figura 5.9 - Concentração residual média dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial das Áreas 1, 2 e 3

Tabela 5.6 - Concentração residual média de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial das Áreas 1, 2 e 3

Áreas disponíveis para o assentamento das famílias residentes próximas ao foco	Concentração média de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Desvio padrão
Área 1	50	35
Área 2	15	14
Área 3	21	11

Nos pontos amostrados para as três áreas de realocação, os maiores valores de HCH total encontrados foram 84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (P1) na Área 1, 58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (P1) na Área 2 e 32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (P1 e P2) na Área 3. Dessa forma, em nenhum ponto de amostragem das três áreas, o valor de HCH total foi maior do que 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo (Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5).

Os resultados encontrados para as concentrações residuais médias de HCH total para as Áreas 1, 2 e 3 foram, respectivamente, de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo.

As Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 representam as concentrações de HCH total em cada quadrante das Áreas 1, 2 e 3, respectivamente. Os quadrantes 1 e 3, das Áreas 1 e 3, e os quadrantes 1, 4, 7, 10 e 13 da Área 2 são aqueles imediatamente à frente da estrada, conforme os planos de amostragem (Figuras 4.3 e 4.4).

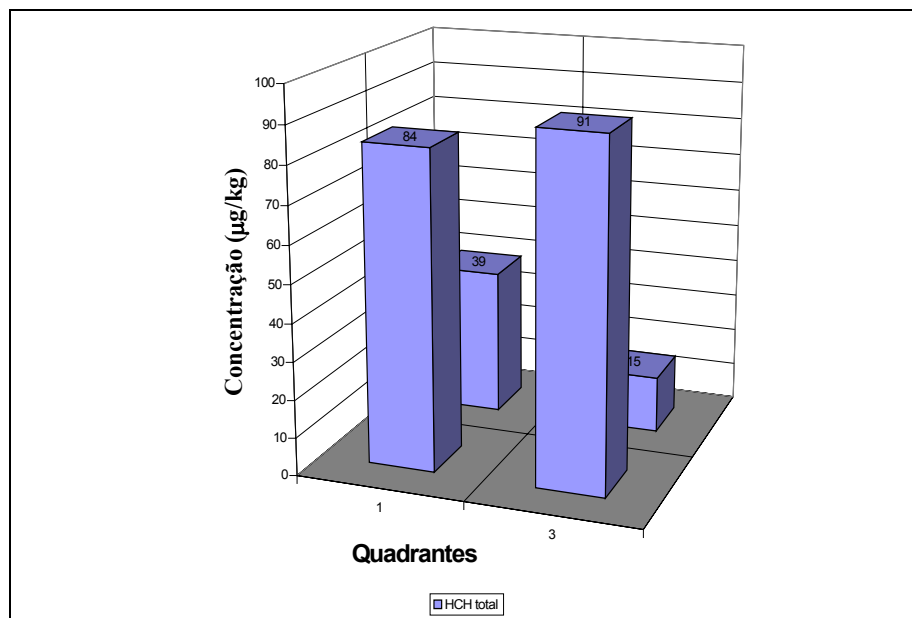


Figura 5. 10 - Concentração média de HCH total (µg/kg de solo superficial) nos quadrantes de amostragem da Área 1

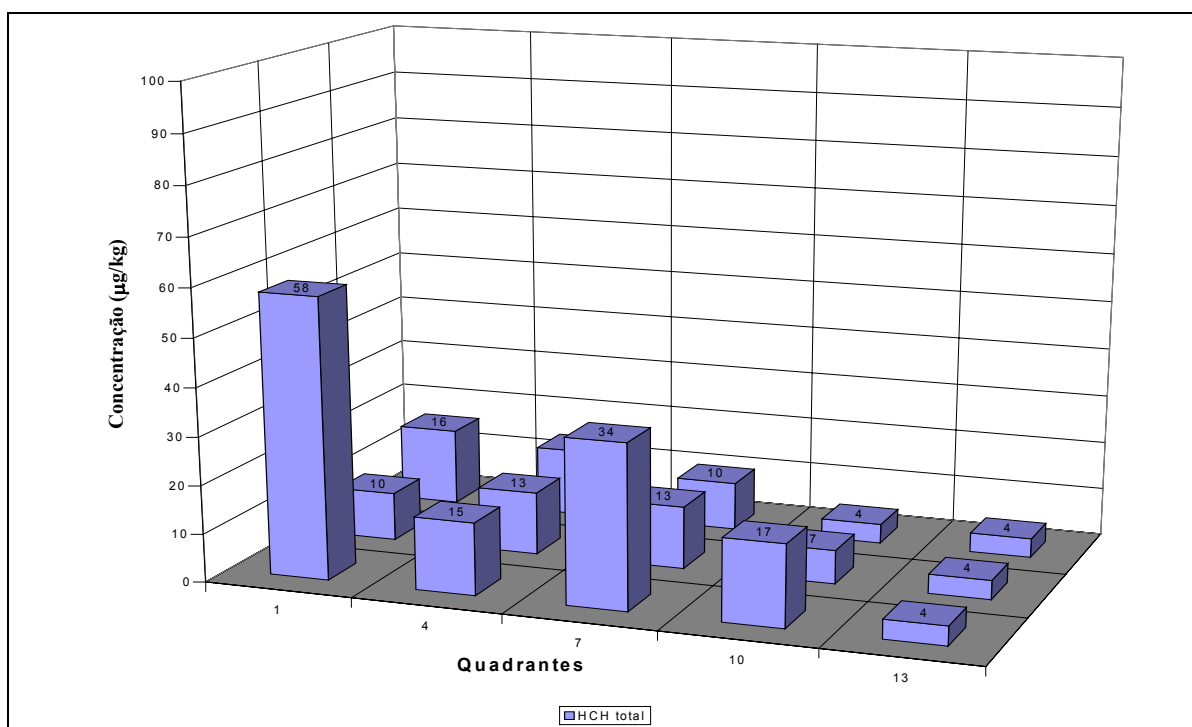


Figura 5.11 – Concentração média de HCH total (µg/kg solo superficial) nos quadrantes de amostragem da Área 2

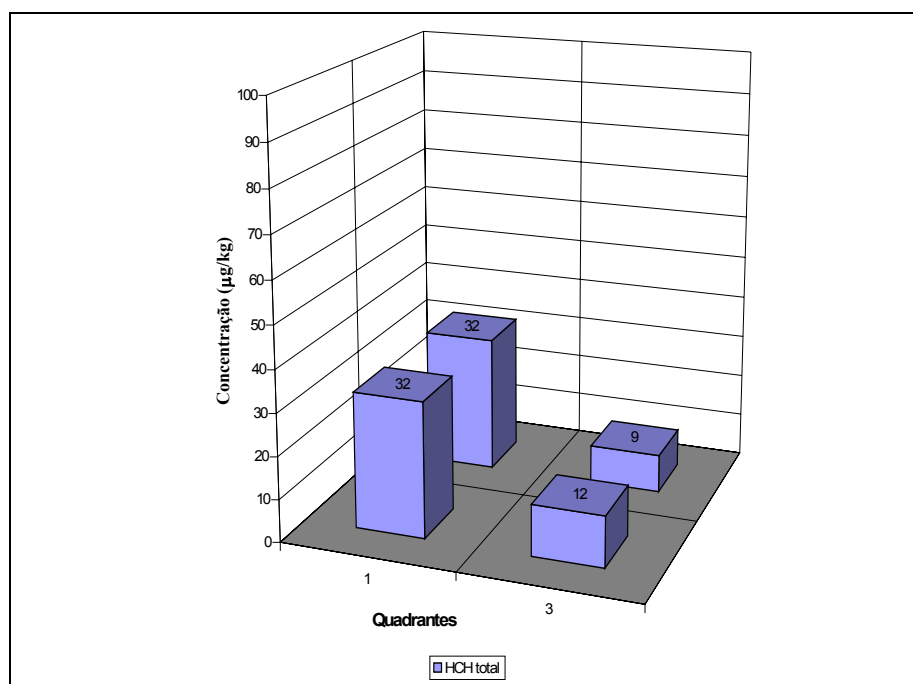


Figura 5. 12 - Concentração média de HCH total (µg/kg de solo superficial) nos quadrantes de amostragem da Área 3

Pode-se observar que nas Áreas 1 e 2 (Figuras 5.10 e 5.11) há maior concentração de HCH total nos quadrantes mais próximos da estrada, com efeito mais pronunciado na Área 1. Já na Área 3, as concentrações são bastante semelhantes.

Apesar de ficar mais próxima da área foco, a Área 3 não apresentou valores de concentração mais elevados para o HCH. Isso pode ser explicado pelo fato de a direção predominante dos ventos ser no sentido nordeste, e essa área se situar a noroeste da área foco. Bastos (1999) encontrou concentrações maiores para os quatro isômeros do HCH a norte e oeste da área foco, com valores de 35 e 51 mg/kg em pontos coletados a 160 m do foco, respectivamente nas direções oeste e norte.

Considerando as concentrações de HCH total dos pontos coletados na estrada em frente às áreas de realocação e as respectivas concentrações médias de HCH total dessas áreas, observa-se que nas áreas 3 e 2 os valores de HCH total na estrada são mais elevados do que nas áreas à sua frente. Para a Área 1 os valores são iguais (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 – Concentrações de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nas 3 áreas de realocação e nos pontos da estrada Camboaba que situam-se na sua frente ou que as delimitam.

Estrada		Área de Realocação	
Ponto de amostragem	Concentração	Concentração	Denominação
E 3290	48	48	1
E2520	45	21	3
E2590	33		
E3430	34	18	2
E3500	39		
E3570	33		

Devido às baixas concentrações médias de HCH total encontradas nas amostras de solo analisadas, é pouco provável que as camadas mais profundas das áreas estudadas apresentem concentrações maiores que as superficiais, uma vez que os resíduos de HCH nessas áreas devem provir da deposição de material existente no ar como vapor ou partículas finamente divididas (Turnbull, 1996). É pouco provável que os compostos oriundos da degradação do HCH como, por exemplo, clorofenóis, estejam presentes em concentrações elevadas, uma vez que os compostos de origem apresentam-se em concentrações residuais baixas.

5.3 Área de denúncia

A Tabela 5.8 apresenta as concentrações de HCH total e dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial do ponto denunciado (denominado de foco secundário 3) como tendo sido aterrado com resíduos da fabricação de HCH, próximo à igreja evangélica da Cidade dos Meninos.

Tabela 5.8 - Concentração residual dos isômeros do HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no solo superficial do ponto denunciado da Cidade dos Meninos.

Isômero do HCH	Concentração $\mu\text{g}/\text{kg}$
Alfa	2726
Beta	4444
Gama	59
Delta	120
HCH total	7749

Limite de detecção : 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Na Figura 5.13, observa-se a relação entre os quatro isômeros do HCH determinados no referido local. Esses resultados confirmam aqueles apresentados anteriormente no presente trabalho e nos de Oliveira (1994) e Bastos (1999) .

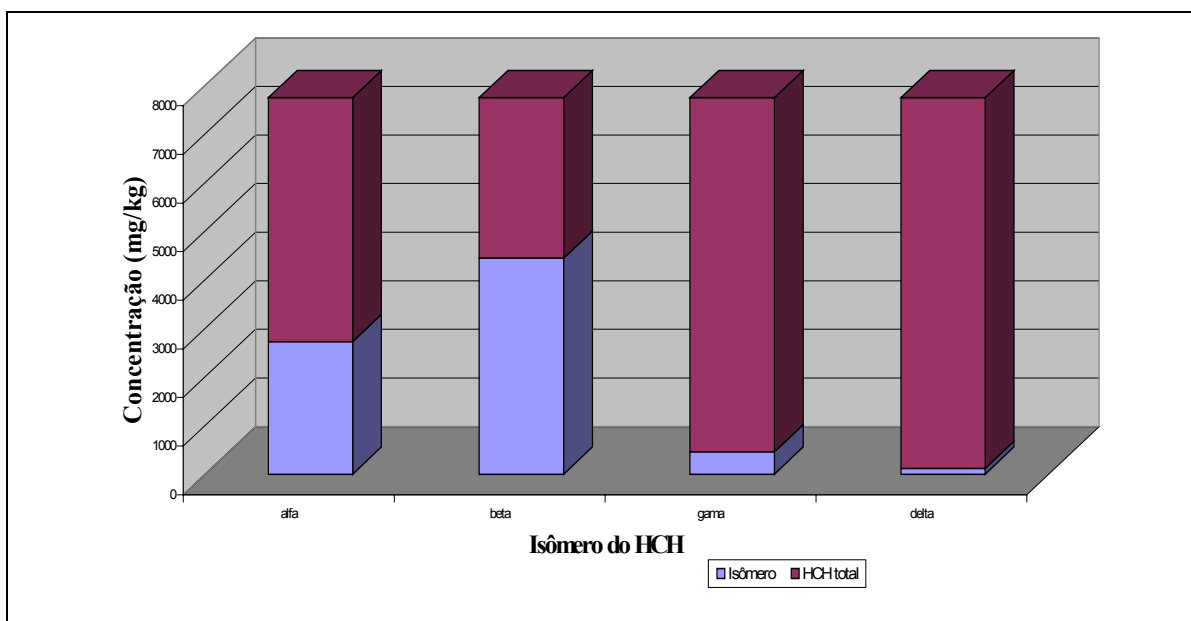


Figura 5.13 – Concentração residual dos isômeros α - , β - , γ - e δ - HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no ponto denunciado da Cidade dos Meninos, em relação à concentração de HCH total neste ponto

As concentrações de HCH no foco secundário 3 estão na mesma ordem de grandeza dos denominados como foco secundário 2 e foco secundário 3 na estrada Camboaba (Figura 5.14).

Um valor de HCH total dessa magnitude, em um ponto tão afastado da área foco, confirma que o mesmo foi aterrado com resíduos de HCH, provavelmente trazidos da área foco .

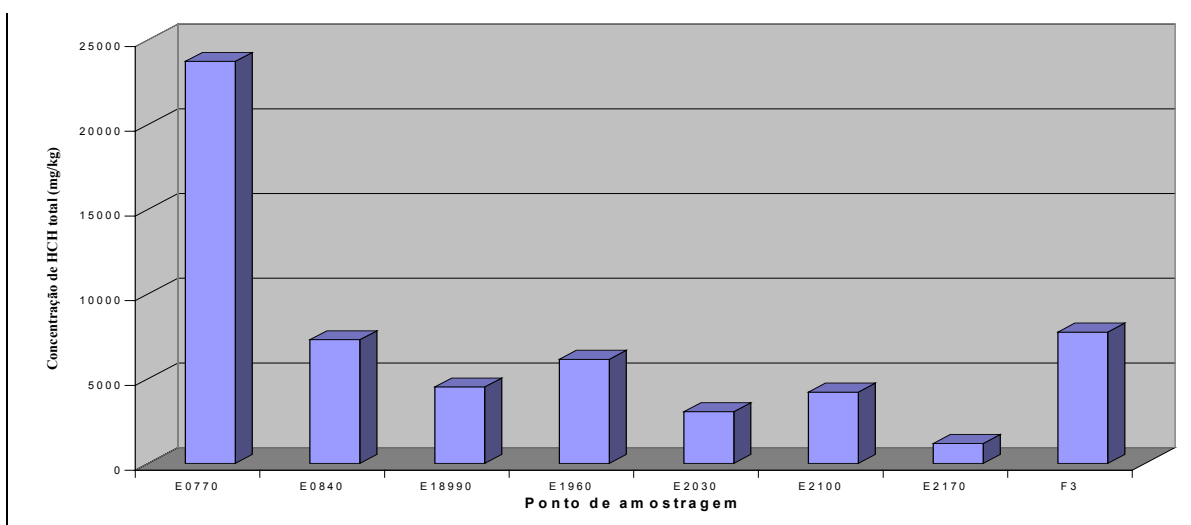


Figura 5.14 – Concentrações de HCH total ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo superficial) nos focos secundários 1, 2 e 3.

Os resultados das análises do solo da estrada Camboaba mostraram que os resíduos de HCH não se encontram distribuídos de forma homogênea ao seu longo. Concentrações bem mais elevadas do que no restante da estrada foram determinadas nos pontos denominados Foco secundário 1 e Foco secundário 2. Observando-se as Figuras 5.1 e 5.2 pode-se afirmar que, apesar das maiores concentrações de HCH total estarem localizadas nos pontos acima citados, a estrada Camboaba está contaminada em toda a sua extensão.

O alto valor de HCH total encontrado no solo do local denominado “ponto de denúncia” (7749 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo) indica que o mesmo foi aterrado com resíduos de HCH. A existência desse ponto, até há pouco tempo desconhecida, demonstra a possibilidade de que possam existir outros pontos com concentrações altas de HCH ainda não conhecidos. Um trabalho de coleta de informações pormenorizado com os moradores da região deve ser realizado, com o objetivo de verificar a existência ou não de outras áreas de disseminação de poluentes, através de metodologia analítica apropriada.

Nas três áreas destinadas à realocação dos moradores residentes próximos à área foco, não foram encontrados valores de HCH total maiores do que 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo, sendo que as concentrações médias foram de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para a área 1 (Tabela 5.3), 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para a área 2 (Tabela 5.4) e 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para a área 3 (Tabela 5.5). Solos agrícolas da Alemanha tratados com lindano apresentaram concentração residual do isômero γ -HCH variando entre 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, enquanto que os valores para solos contaminados apenas por deposição de material da atmosfera é geralmente menor que o limite de detecção dos métodos empregados - 0,1 a 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (WHO, 1991).

Análises realizadas em solos de diversas regiões da Índia, país que muito utilizou HCH na agricultura e em campanhas de saúde pública, encontraram valores médios de HCH total entre 48 e 162 $\mu\text{g}/\text{kg}$ em solos agrícolas da região de Haryana (Kumari, 1996) e entre 10 e 24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na área do município de Kanpur (Hans, 1999).

Nos trabalhos acima referidos, da mesma forma que na Cidade dos Meninos, os isômeros presentes em maior concentração eram o β -HCH e o α -HCH.

Os valores encontrados para os isômeros do HCH na Cidade dos Meninos parecem indicar que ocorre uma contaminação da área, a partir da dispersão dos resíduos depositados nos pontos de alta concentração. Contudo, uma amostragem detalhada ao redor e a partir de cada um dos pontos identificados como focos secundários deve ser realizada para recolher maior número de dados.

Como no Brasil não existe legislação específica para valores de contaminação de solos por HCH, utilizou-se a legislação alemã e holandesa como referência. A legislação alemã de proteção do solo (item 1.3.8) considera como valores de investigação para solos contaminados por HCH (considerando absorção direta) 5 000 µg/kg em *playgrounds* e 10 000 µg/kg em áreas residenciais.

Por sua vez, a lista holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea (Quadro 1.19) estabelece como valor de alerta, para solos contaminados com HCH, o valor de 200 µg/kg para solos com 0% de matéria-orgânica e 1 000 µg/kg para solos com 10% de matéria-orgânica e 25% de argila. As análises de Oliveira (1994) determinaram teor médio de matéria orgânica nas Áreas 1 e 2 de 1,5% e na Área 3 de 5%. Assim sendo, os valores constatados nas amostras de solo coletados nessas três áreas, encontram-se cerca de 100 (cem) vezes abaixo dos valores recomendados pela legislação alemã para investigação em áreas de recreação de crianças e 10 (dez) vezes menores que o valor de alerta da regulamentação holandesa.

A legislação holandesa recomenda intervenção em solos com concentração de HCH total maior do que 2 µg/kg . Valores maiores do que o limite anteriormente referido foram encontrados no ponto de denúncia (7749 µg/kg) e ao longo da estrada Camboaba nas áreas denominadas foco secundário 1 (7296 a 23729 µg/kg) e foco secundário 2 (1176 a 6144 µg/kg).

Apesar dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH diferirem entre si em diversas propriedades físicas, químicas (Quadro 1.4) e metabólicas (itens 1.3.6 e 1.3.7), é importante salientar que os quatro podem provocar efeitos prejudiciais à saúde dos seres humanos, animais e ecossistemas, devido principalmente à exposição crônica.

Diversos trabalhos com ratos têm demonstrado efeitos do HCH no sistema nervoso (Kloassen , 1996), fígado (Cueto, 1980 ; Srivastava, 2000 ; Siglin , 1995) e no aparelho reprodutor de ratos machos (Samanta, 1999). Outros artigos associam diversos tipos de câncer em animais aos HCHs (DHHS-USA, 1999 ; WHO, 1991).

Devido aos inúmeros trabalhos toxicológicos e epidemiológicos existentes, o Centro Internacional de Investigações sobre o Câncer (CIIC) classificou o HCH como “possivelmente carcinogênicos para o ser humano” (OMS, 1992). Em consequência dos riscos para a saúde dos seres humanos e para o meio ambiente, o uso dos compostos organoclorados foi restrito e/ou proibido no Brasil e em diversos países. Estas restrições levaram à diminuição dos níveis de organoclorados no meio ambiente e nos seres humanos, conforme comprovaram trabalhos realizados em diversos países tais como reino Unido (Turnbull, 1996) e Brasil (Paumgartten ,1998).

Em relação aos seres humanos, Soliman e colaboradores (1997) determinaram que pacientes com câncer colo-retal apresentaram níveis séricos de compostos organoclorados (entre eles β -HCH) maiores do que os controles. Apesar da relação entre câncer de mama e compostos organoclorados persistentes não ser conclusiva, diversos autores, entre eles Wong e Lee (1997), sugerem que os estas substâncias podem gerar câncer de mama, afetando adversamente o mecanismo do estrogênio.

Como os seres humanos estão no topo da cadeia alimentar, são uma espécie altamente sujeita aos efeitos da biomagnificação. Doghein e colaboradores (1996) determinaram, no Egito, valores crescentes na concentração de HCH (Σ α -, β - e γ - HCH) para alimentos de origem vegetal (batatas 1,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), alimentos de origem animal (peixe 45,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e leite de búfalo 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$) e seres humanos (leite 115,97 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Hura e colaboradores (1999) investigaram os níveis de contaminação por HCH total em alimentos (leite, pão, vegetais café), tecidos humanos provenientes de puérperas (placenta, leite e urina) e recém-nascidos (soro sanguíneo e urina) coletados na região leste da Romênia entre 1996 e 1997, e constataram também a biomagnificação em seres humanos.

É importante ressaltar que o HCH é uma substância capaz de atravessar a placenta (Foster 2000). Devido a isso, tais valores de referência devem ser considerados com cautela, pois o HCH além de ser acumulado nos seres vivos, pode sofrer um processo de biomagnificação (Turnbull, 1996), levando a altas concentrações residuais em seres humanos e animais (DHHS-USA, 1999).

As pessoas que circulam na estrada Camboaba estão expostas à contaminação por inalação de resíduos volatilizados de HCH ou de material particulado, principalmente após cada aplainamento da estrada. As crianças que brincam ao longo da estrada, podem ser contaminadas por ingestão de pequenas quantidades de terra contaminada, pois já foi constatado que a absorção dos pesticidas pode ocorrer por via oral, dérmica e respiratória. Em ratos, os isômeros α -, β - e γ - HCH são rápida e quase completamente absorvidos pelo trato gastro-intestinal e distribuídos no fígado, cérebro, rins e tecidos adiposos (WHO, 1991 ; WHO, 1992).

Além da absorção por via respiratória, os resíduos de HCH podem ser absorvidos pelos habitantes da Cidade dos Meninos através do consumo da água de poços ou de alimentos produzidos na área.

Apesar de possuírem pequena solubilidade em água (Quadro 1.4), os isômeros do HCH podem ser transportados por ela já dissolvidos ou na forma de colóides, sendo assim uma importante fonte de ingestão desses compostos por animais e seres humanos. Borges (1996) concluiu que os 4 isômeros do HCH têm baixa mobilidade no solo da Cidade dos

Meninos, dificultando dessa forma a contaminação das águas subterrâneas; contudo, a ingestão de água de poços deve continuar sendo evitada. Análises realizadas no lençol freático por Oliveira (1994) determinaram concentrações médias dos quatro isômeros do HCH de 0,6 µg/L.

Águas de açudes da Índia analisadas por Kumari e colaboradores (1996) apresentaram concentrações residuais de HCH total entre 2,2 - 9 µg/L . Já Dua (1996) obteve valores de HCH total entre 0,11 a 10,91 µg/L para águas de açudes de outras regiões do mesmo país. No seu trabalho, este último autor determinou concentrações de HCH nos sedimentos de 2,66 a 176,95 µg/Kg. Esses valores demonstram uma maior afinidade do HCH pela fase orgânica dos sedimentos do que pela água, o que pode vir a constituir uma importante fonte de contaminação para os animais nas épocas de inundações.

Apesar de os valores encontrados na água subterrânea da Cidade dos Meninos serem menores que os citados nos trabalhos acima, a CETESB (na ausência de legislação nacional específica para contaminação por compostos organoclorados) estabeleceu o limite de 0,2 µg/L para o lindano em água potável e 3 µg/L em água a ser tratada (Borges, 1996).

Os alimentos provenientes de áreas contaminadas podem ser outra rota de entrada de OCPs no organismo humano. Hans (1999) determinou o grau de contaminação por HCH de vegetais destinados ao consumo humano, assim como do solo onde foram cultivados em Kanpur (Índia). O fator de biomagnificação calculado pelo autor variou entre 11,42 e 6,12 para concentrações de HCH nos vegetais entre 109 e 146 µg/kg.

O leite, assim como os outros alimentos de origem animal, é uma das principais rotas de exposição dos seres humanos aos pesticidas organoclorados. Wong & Lee (1997) analisaram 252 amostras de leite (fresco, pasteurizado e cru) em mercados de Hong Kong e determinaram que o maior valor de HCH foi de 0,88 mg/kg de gordura e o valor médio para essa substância, detectado em 63% das amostras, foi de 0,11 mg/kg de gordura.

Mello (1999), realizou análise do leite de vacas que pastam na área da Cidade dos Meninos entre 1997 e 1999. Nas referidas amostras, as concentrações de HCH total (mg/kg de gordura) variaram entre 0,1856 a 0,4016 ; para o α -HCH variaram entre 0,0635 a 0,1009 , para o β -HCH variaram entre 0,119 e 0,4365 , para os isômeros γ - e δ -HCH não foram detectadas concentrações até o limite de determinação do método (0,0004 mg/kg de gordura). Os valores de β -HCH determinados no leite das vacas da Cidade dos Meninos foram significativamente maiores do que os do grupo controle (leite proveniente de vacas de outras localidades da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro).

Devido as diversas fontes de exposição a OCPs existentes, grande número de indivíduos, das mais diversas regiões do planeta, apresentam níveis residuais destes compostos nos seus organismos.

Estudo realizado por Kinnyamu e colaboradores (1998), em amostras de leite de 216 lactentes de Nairobi determinou a presença de β -HCH em 18,5% das mães, de γ -HCH em 12 % e de α -HCH em 8,8%. As concentrações encontradas variaram entre 0,002 a 0,038 para α -HCH, 0,003 a 0,6 para o β -HCH e 0,002 a 0,134 para o γ -HCH (mg/kg de gordura). Os valores médios de α -, β - e γ -HCH encontrados pelos autores foram, respectivamente, de 0,013 , 0,083 e 0,019 mg de HCH /kg de gordura.

Amostras de leite materno analisadas por Mello (1999) na Cidade dos Meninos apresentaram valores de HCH total entre 0,3148 e 4,3804 (mg/Kg de gordura), sendo que o isômero presente em concentrações mais elevadas foi o β -HCH (0,3148 a 4,2742) e o isômero δ -HCH não foi detectado (limite de determinação do método de 0,0004 mg/kg de gordura). Os valores encontrados para a ingestão diária aceitável (IDA) foram 20 vezes maiores do que os da IDA estabelecida.

Braga (1990) determinou, num exame preliminar em 31 moradores da Cidade dos Meninos, concentrações residuais de β -HCH no plasma sangüíneo 60 vezes maiores que as observadas em indivíduos não expostos, com concentrações variando de 1,09 a 207,30 μ g/L. O isômero α -HCH foi detectado em 93,5% das amostras, com concentrações variando de 0,16 a 15,67 μ g/L. Em estudo realizado pelo mesmo autor em 1993, no qual foram analisados os soros sangüíneos de 180 crianças e adolescentes de 5 a 18 anos de idade que residiam no Abrigo Cristo Redentor, 25% das amostras analisadas acusaram a presença do isômero β -HCH. Os níveis séricos médios desse isômero no sangue variaram de não detectado (LD=0,48 μ g/L) a 8,22 μ g/L.

Além das diversas vias de absorção já mencionadas , o α -HCH possui a capacidade de ultrapassar a barreira placentária e atingir o feto. Foster e colaboradores (2000) determinaram que 14,6% das mães com idade avançada (superior a 30 anos) de Los Angeles possuíam contaminação do fluido amniótico por esta substância, em concentrações variando entre 0,10 e 0,26 ng/mL.

6 – Conclusões

As amostras de solo superficial coletadas ao longo da estrada Camboaba evidenciaram que a mesma está contaminada em toda a sua extensão, com concentrações de HCH total variando entre 23 µg/kg (E3710) e 23729 µg/kg (E0770), sendo os maiores valores encontrados em dois locais distintos :

- Foco secundário 1, entre os pontos de amostragem E0770 – E0840 , com concentrações de HCH total entre 23729 e 7296 µg/kg ;
- Foco secundário 2, entre os pontos de amostragem E1890 – E2170 , com concentrações de HCH total entre 1176 e 6144 µg/kg.

As concentrações residuais dos quatro isômeros do HCH analisados (α -, β -, γ - e δ -HCH) ao longo da estrada Camboaba, as quais variaram entre :

- 5 a 9239 µg/kg de solo para o isômero α -HCH;
- 5 a 11437 µg/kg de solo para o isômero β -HCH ;
- abaixo do limite de detecção (1µg/kg) a 1832 µg/kg de solo para o isômero γ -HCH ;
- abaixo do limite de detecção a 1221 µg/kg de solo para o isômero δ -HCH.

A contaminação da estrada não ocorreu somente pelo transporte de material particulado contaminado proveniente da área foco, mas também por aterro não pontual de sub-produtos do processo de fabricação do “pó-de-broca”, confirmando assim as denúncias de antigos funcionários.

Para as três áreas destinadas a realocação dos moradores, a concentração dos isômeros α - e β - HCH variou, respectivamente, entre:

- 6 a 40 µg/Kg de solo e 3 a 42 µg/Kg de solo para a área 1;
- 4 a 10 µg/Kg de solo e 7 a 49 µg/Kg de solo para a área 2;
- 6 a 19 µg/Kg de solo e 17 a 21 µg/Kg de solo para a área 3.

Para os isômeros γ - e δ -HCH, as concentrações encontradas nas amostras das três áreas foram abaixo do limite de detecção do método.

Nos pontos amostrados para as três áreas de realocação, os maiores valores de HCH total encontrados foram 84 µg/kg (P1) na Área 1, 58 µg/kg (P1) na Área 2 e 32 µg/kg (P1 e P2) na Área 3. Os resultados encontrados para as concentrações residuais médias de HCH total para as Áreas 1, 2 e 3 foram, respectivamente, de 50 µg/kg , 15 µg/kg e 21 µg/kg de solo.

Os valores de concentração de HCH determinados no ponto denunciado próximo à igreja evangélica da Cidade dos Meninos, confirmaram que o mesmo foi aterrado com resíduos da fabricação de HCH. A concentração de HCH total determinada foi de 7749 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de solo. As concentrações encontradas foram de 2726 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para o isômero α -HCH, 4444 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para o isômero β -HCH, 59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para o isômero γ -HCH e 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para o isômero δ -HCH.

O β -HCH foi o isômero encontrado em maior concentração, na maioria dos pontos amostrados, seguido pelo isômero α -HCH. Os isômeros γ -HCH e δ -HCH foram determinados apenas em algumas amostras.

Pode-se inferir que a estrada Camboaba está agindo como fonte disseminadora de HCH para as áreas de pastagem limítrofes, uma vez que as concentrações de HCH total dos pontos coletados na estrada em frente às áreas de realocação são maiores do que as concentrações médias de HCH total nas respectivas áreas.

6.1 – Recomendações

Acompanhamento médico das pessoas que venham residir nas áreas estudadas.

Evitar o uso de água subterrânea para consumo humano até avaliação detalhada de sua contaminação ou não, nos diversos mananciais.

Adoção de medidas de controle do uso agrícola do solo, da produção e comercialização de produtos agropecuários produzidos na Cidade dos Meninos, até que seja feita uma avaliação detalhada da contaminação dessas matrizes.

6.2 - Trabalhos futuros

Estudos toxicológicos e epidemiológicos da população residente na Cidade dos Meninos e de moradores de outros bairros próximos.

Realização de coleta de informações detalhada junto aos moradores da área para identificar outros possíveis pontos aterrados com resíduos de HCH, objetivando sua quantificação através de metodologia analítica apropriada e, caso necessário, remediação.

Delimitar a área aterrada com resíduos de HCH no foco secundário 3, bem como nos pontos denominados focos secundários 1 e 2 tanto em superfície como em profundidade.

Identificação e quantificação dos compostos de degradação do HCH nas áreas de maior concentração.

Estudo dos processos e rotas de degradação do HCH no solo da área, nas regiões secas e nas sujeitas a alagamentos.

Estudo de medidas a serem adotadas na remediação da estrada Camboaba e no ponto aterrado com resíduos de HCH, com realização de estudo piloto da técnica escolhida..

Avaliação da concentração de HCH tanto suspenso na forma de material particulado como volatilizado no ar da Cidade dos Meninos.

Referências bibliográficas

- AGROFIT 98, 1998. Uso adequado de agrotóxicos. Ministério da Agricultura e do Abastecimento e Federação das Associações de Engenheiros Agrônomos do Brasil. CD.
- AMR, M.M., 1999. Pesticide monitoring and its health problems in Egypt, a Third World country. *Toxicology Letters*, 107 : 1-13.
- ASPINWALL, L.S. ; BERMUDEZ,I. ; KING, L.A. ; WAFFORD, K.A., 1997. The Interactions of Hexachlorocyclohexane Isomers with Human γ -Aminobutyric Acid_A Receptors Expressed in *Xenopus* Oocytes. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 282 (3) : 1557-1564.
- BARRETO, A.B.C., 1998. Avaliação de condições hidrogeológicas e da contaminação por HCH do solo da Cidade dos Meninos, RJ. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 82pp.
- BASTOS, L. H., 1999. Investigação da contaminação do solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro. Avaliação dentro de um novo cenário após a adição de óxido de cálcio. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Rio de Janeiro, Escola Nacional de Saúde Pública / Fundação Oswaldo Cruz.. 164 pp.
- BHALLA, P, & AGRAWAL, D., 1998. Alterations in rat erythrocyte membrane due to hexachlorocyclohexane (technical) exposure. *Human & Experimental Toxicology*, 17 : 638-642.
- BHARATI, S. ; PADHY,S. ; ADHYA,T.K. , 1998. Accelerated biodegradation of γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH) in a flooded alluvial soil retreated with g-HCH or its metabolite 1,2,4-trichlorobenzene (TCB). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60 : 858 – 863
- BIJOS, G.M. , 1961. Cinco anos entre os sanitaristas. *Revista de Química e Farmácia* 6 : 13-79.

- BORGES, A. F., 1996. Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da Cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ. Dissertação de mestrado em engenharia civil, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 182pp.
- BRAGA, A.M.C.B., 1996. Contaminação ambiental por hexaclorociclohexano : estudo da exposição de escolares na Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Rio de Janeiro, Escola Nacional de Saúde Pública / Fundação Oswaldo Cruz.. 101 pp.
- BRASIL, 1985. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Portaria no 329/85 de 02 de setembro de 1985. Proíbe a comercialização, uso e a distribuição de produtos agrotóxicos, salvo exceções. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, 3 set. 1985.
- BRÉGA, S.M. ; VASSILIEFF, I. ; ALMEIDA, A. ; MERCADANTE, A. ; BISSACOT, D. ; CURY, P.R. ; FREIRE-MAIA, D.V., 1998. Clinical, cytogenetic and toxicological studies in rural workers exposed to pesticides in Botucatu, São Paulo, Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 14 (3):109-115.
- BREIVIK, K. ; PACYNA, J. ; MÜNCH, J., 1999. Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *The Science of Total Environment*, 239 : 151-163.
- BROOKS, G.T., 1974. Chlorinated insecticides : technology and application *apud* BASTOS, L. H., 1999. Investigação da contaminação do solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro. Avaliação dentro de um novo cenário após a adição de óxido de cálcio. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Rio de Janeiro, Escola Nacional de Saúde Pública / Fundação Oswaldo Cruz. 164 pp.
- CARVALHO, W.A., 1991. Fatores de risco relacionados com exposição ocupacional e ambiental a inseticidas organoclorados no Estado da Bahia, Brasil, 1985. *Boletim de la oficina Sanitaria Panamericana*, 111 : 512-524.
- CASARETT, 1999. Casarett and Doull's Toxicology : The Basic Science of Poisons. Companion HandBook. Fifth Edition. McGraw-Hill Ed., 861pp.

- CECAB/FEEMA, 1991. Coletânea de documentos elaborada pela CECAB e FEEMA para dar subsídios ao grupo de trabalho coordenado pela FEEMA “BHC abandonado na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, RJ”. Documento não publicado.
- CETESB – GTZ , PROJETO, 1999. 6300 Amostragem de solo, 1-44.
- CETESB – GTZ , PROJETO, 1999. 6520 Níveis de avaliação para solo – “Soil Screening Levels”- aplicados pela USEPA, 1-6.
- CETESB – GTZ , PROJETO, 1999. 6530 Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI, 1-16.
- CORDEIRO, 1999. A responsabilidade institucional. In: A moralidade dos Atos Científicos (Fernanda Carneiro org.) Rio de Janeiro, Ed. FIOCRUZ, 13-15.
- COCCO, P.L., 1977. Environmental Exposure to p,p'-DDE and Human Fertility. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59 : 677 – 680.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 1984. *Guide to Codex recommendations concerning pesticide residues. Part1. General notes and guidelines* apud MELLO, 1999. Avaliação da contaminação por HCH e DDT dos leites de vaca e humano, provenientes das Cidades dos Meninos, Duque de Caxias – RJ. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Rio de Janeiro : Escola Nacional de Saúde Pública. 126 pp.
- CUETO, C. Jr., 1980. Consideration of the possible carcinogenicity of some pesticides. *Journal of Environmental Science Health B* , 15 : 949 – 975.
- DAVIS,L. ; BRADLOW, H. ; WOLFF, M. ; WOODRUFF, T. ; HOEL, D., 1993. Medical hypothesis ; xenoestrogens a preventable cause of breast cancer. *Environmental Health Perspectives*, 101 : 372-377.
- DHHS-USA, 1999. Toxicological profile for Alpha-, beta-, gamma- and delta-hexachlorocyclohexane (update). U.S. Department of Health & Human Services. Georgia, 273 pp.

- DICH, J. ; ZAHM, S. ; HANBERG, A. & ADAMAI, H., 1997. Pesticide and cancer. *Cancer Causes Control*, **8** (3): 420-443.
- DOGHEIM, S.M. ; MOHAMED, EL-ZARKA ; GAD ALLA, S.A. ; EL-SAIED, S. ; EMEL, S.Y. ; MOHSEN, A.M. , 1996. Monitoring of Pesticide Residues in Human Milk, Soil, Water, and Food Samples Collected from Kafr El-Zayat Governorate. *Journal of AOAC International* , 79 (1).
- DUA, V.K.; KUMARI, R. ; SHARMA, V.P., 1996. HCH and DDT Contamination of Rural Ponds of India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 57: 568.-574.
- EKE, K.R.; BARNDEN, A.D. ; TESTER, D.J., 1996. Impact of Agricultural pesticides on Water Quality. *Issues in Environmental Science and Technology*, 5 : 113-135.
- ENCICLOPÉDIA MIRADOR INTERNACIONAL, 1980. Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações Ltda. Volume 10 : 5014-5016.
- EPA, 1992 Preparation of Soil Sampling Protocols : Sampling Techniques and Strategies, United States Environmental Protection Agency EPA/600/SR-92/198 September 1992 , Benjamin J. Mason.
- FEIDIEKER, D. ; KÄMPFER, P ; DOTT, W., 1995. Field-scale investigations on the biodegradation of chlorinated aromatic compounds and HCH in the subsurface environment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 19 : 145-169.
- FIOCRUZ-ENSP-CESTEH, 1998 Conclusão do Seminário sobre a “Cidade dos Meninos”, Duque de caxias – RJ . Documento não publicado. 5pp.
- FIOCRUZ, MS, FEEMA, 2000. Parecer referente a remoção de 10 famílias residentes próximo a área foco, local da antiga fábrica de hexaclorociclohexano (HCH), na Cidade de Duque de Caxias, R.J. Documento não publicado.
- FONT, J. ; MARSAL, A., 1998. Determination of organochlorine pesticides in skins and leather by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 811 : 256-260.

- FOSTER, W. ; CHAN, S. ; PLATT, L. ; HUGHES, C., 2000. Detection of endocrine disrupting chemicals in samples of second trimester human amniotic fluid. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism* , 85 : 2954 – 2957.
- FREITAS, C.; AUGUSTO, L. , 1998. O Princípio da Precaução no uso de indicadores de riscos químicos ambientais em saúde do trabalhador. *Ciência & Saúde Coletiva* 3 (2) : 85-95.
- GIMENEZ, W. E.M. , 1999. Avaliação de método analítico para a análise de resíduos de pesticidas. In Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos . GARP – Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas, 66-73.
- HANS, R.K. ; FARAOOQ, M. ; BABU, G.S. ; SRIVASTAVA, S.P. ; JOSHI, P.C. ; VISWANATHAN, P.N. , 1999. Agricultural Produce in the Dry Bed of the River Ganga in Kanpur, India – A New Source of Pesticide Contamination in Human Diets. *Food and Chemical Toxicology* 37: 847-852.
- HENAO, H.; SAMUEL; C. ; GERMÁN, O., 1986. Plaguicidas organofosforados y carbamicos. Centro Panamericano de ecologia humana y Salud, Metepec, México. 194 pp.
- HILL, B.D. ; STOBBE, E.H. , 1974. The use of ultrasonic extration in the determination of some s-triazine herbicides in Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 22 (6) :
- HUNTER, D. ; HANKINSON, S. ; LADEN, F., 1997. Plasma organochlorine levels and the risk of breast cancer. *The New England Journal of Medicine*, 337 : 1253 – 1258.
- HURA, C. ; LEANCA, M. ; RUSU, L. ; HURA, B.A. , 1999. Risk assessment of pollution with pesticides in food in the Eastern Romania area (1996 – 1997). *Toxicology Letters*, 107 : 103-107.
- JORNAL DO BRASIL, 1989. Rio de janeiro, 4 de agosto.

- JUNG, D. ; BECHER, L. ; FLESCH-JANYS, P. ; KONIETZKO, J. ; MANZ, A. ; PÄPKE, O., 1997. Elimination of the β -hexachlorocyclohexane in occupationally exposed persons. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 51 : 23 – 34.
- KEICE, W. ; STONE, C. ; LAWS, S. ; EARLGRAY, L. ; KEMPPAINEN, J. ; WILSON, E., 1995. Persistent DDT metabolite p,p'-DDE is a potent androgen receptor antagonist. *Nature*, 375 : 581-585.
- KINYAMU, J.K. ; KANJA, L.W. ; SKAARE, J.U. ; MAITHO, T.E., 1998. Levels of Organochlorine pesticides Residues in Milk of Urban Mothers in Kenya. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 60 : 732-738.
- KLOASSEM, C., 1996. Agentes tóxicos ambientais não metálicos. in GOODMAN e GILMAN, 1996. As bases farmacológicas da terapêutica. Cap. 17, 9ª edição. MacGrall Hill Interamericana Editores S.A. 1240-1257.
- KUMARI, B. ; SINGH, R. ; MADAN, V.K. ; KUMAR, R. ; KATHPAL, T.S. , 1996. DDT and HCH Compounds in Soils, Ponds and Drinking Water of Haryana, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 57: 787-793.
- LARINI, L., 1997. Toxicologia. Terceira Edição. Editora Manole LTDA. São Paulo. 145-227.
- LINO, C. ; GUARDA ,L. ; SILVEIRA, I., 1999. Determination of Organochlorine pesticide Residues in Medicinal Plants Sold in Coimbra, Portugal. *Journal of AOAC International*, 82 (5) : 1206-1213.
- LOPES-AVILA, V. ; BENEDICTO, J. ; BALDIN, E. , 1992. Analysis of Classes of Compounds of Environmental Concern : Analysis of Organochlorine pesticides in the Environment. *Journal of High Resolution Chromatography*, 15 : 319-328.
- LOPES-AVILA,V. ; NORTHCUTT, R. ; ONSTOT, J. ; WICKHAM, M. ; BILLETS,S. , 1983. Determination of 51 Priority Organic Compounds after Extraction from Standard Reference Materials. *Analytical Chemistry* 55, 881-889.

- MACCALÓZ, S. M., 1997. Conclusão do Processo N° 970104992-6 em 04/12/1997. 7^A Vara Federal do Rio de Janeiro.
- MARTINEZ, M. ; ANGULO, R. ; JODRAL, M., 1997. Organochlorine pesticide in pasteurized milk and associated health risks. *Food and Chemical Toxicology*, 35 : 621-624.
- MELLO, J.L, 1999. Avaliação da contaminação por HCH e DDT dos leites de vaca e humano, provenientes das Cidades dos Meninos, Duque de Caxias – RJ. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Rio de Janeiro, Escola Nacional de Saúde Pública / Fundação Oswaldo Cruz. 126 pp.
- MELNIKOV, N., 1971. Chemistry of pesticides. Spriger-Verlog, U.S. 480 pp *apud* BORGES, A. F., 1996. Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da Cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ. Dissertação de mestrado em engenharia civil, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 182pp.
- MENDONÇA, G.A.S., 1998. Measuring exposure to organochlorinated pesticides. *Cadernos de Saúde Pública*, 14 (3) : 177-179.
- MIDIO, A. F. ; MARTINS, D.I. , 1997. Herbicidas em Alimentos: aspectos gerais, toxicológicos e analíticos. Livraria Varela Editora, São Paulo 109 pp.
- MUKHERJEE, I. : GOPAL, MADHUBAN, 1996. Chromatographic techniques in the analysis of organochlorine pesticide residues. *Journal of Chromatography A*, 754 : 33-42.
- NOVAK, B. ; AHMAD, N., 1989. *Apud* PICÓ, Y. ; MOLTÓ, J. ; MAÑES, J. ; FONT, G. , 1994. Solid Phase Techniques in the Estration of pesticides and Related Compounds from Foods and Soils. *Journal of Microcolumn Separations* 6 : 331-359.
- NORTOX, 1995. Documento não publicado.
- O GLOBO, Jornal , 1989. 04 de agosto. Rio de Janeiro.

O GLOBO, Jornal , 1997. 16 de setembro. Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, R. M., 1994. Estudo da contaminação do solo e pasto causada por hexaclorocicloheptano (HCH) na Cidade dos Meninos em Duque de Caxias, RJ. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública. 125 pp.

OLSSON, A. ; VITINSH, M. ; PLIKSHS, M. ; BERGMAN, A., 1999. Halogenated environmental contaminants in perch (*Perca fluviatilis*) from Latvian coastal areas. *The Science of Total Environment* 239 : 19-30.

OMS (Organización Mundial de la Salud), 1992. Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en agricultura. Ginebra : OMS. 128 pp.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. ; PATSIAS, J. ; KOTOPOULOU, A. , 1997. Determination of pesticides in Soils by Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of AOAC International* 80 (2) 447-454.

PAUMGARTTEN, F.J.R. ; DELGADO, I.F. ; OLIVEIRA, E.S. ; ALLELUIA, I.B. ; BARRETO, H.H.C. ; KUSSUMI, T.A., 1998. Levels of organochlorine pesticides in the blood serum of agricultural workers from Rio de Janeiro State, Brazil. *Cadernos de Saúde Pública* 14 (3) : 33-39.

PEARCE, N. ; MATOS, E ; KOIVUSALO, M. ; WING, S., 1994. Industrialization and Health In : Occupational Cancer in Developing Countries. IARC Scientific Publications 129, 7-22.

PICÓ, Y. ; MOLTÓ, J. ; MAÑES, J. ; FONT, G. , 1994. Solid Phase Techniques in the Extraction of pesticides and Related Compounds from Foods and Soils. *Journal of Microcolumn Separations* 6 : 331-359.

RAJENDRAN, R.B. & SUBRAMANIAN, A.N. , 1999. Chlorinated Pesticide Residues in Surface Sediments from the River Kaveri, South India. *Journal of Environmental Science. Health, B* 34 (2) : 269-288.

- RODRIGUES, G. A. , 1997. Pedido de Liminar pela Procuradora da República em 21/11/97 na 7ª vara Federal do Rio de Janeiro.
- ROMIEU, I. ; HERNANDEZ-AVILA, M. ; LACZANO-PONCE, E. ; WEBER, J. ; DEWAILLY, E., 2000. Breast cancer, lactation history, and serum organochlorines. *American Journal of Epidemiology* , 152 : 363 – 370.
- SAAL ; TALBOTT ; GAMMON ; BIGSBY, 1998. Correspondence. *The New England Journal of Medicine*, 338 : 988 – 991.
- SALAZAR-CAVERO, H., 1998. Inseticidas e Acaricidas – Toxicologia - Receituário Agrônômico. 4a Edição, Editora Universitária/UFPEL , Pelotas, 645 pp.
- SAMANTA, LUNA ; SAHOO,A. ; CHAINY, G. , 1999. Age-related changes in rat testicular oxidative stress parameters by hexachlorocyclohexane. *Archives of Toxicology* 73: 96-107.
- SIGLIN, J. ; WEGHORST, C. ; RODWELL, D. ; KLAUNING, J., 1995. Gender-dependent differences in hepatic tumor promotion in diethylnitrosamine initiated infant B6C3F₁ mice by alpha-hexachlorocyclohexane. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 44 : 235-245.
- SINDAG, 1996. *Apud* MIDIO, A. F. ; MARTINS, D.I. , 1997. Herbicidas em Alimentos: aspectos gerais, toxicológicos e analíticos. Livraria Varela Editora, São Paulo 109 pp.
- SINGH, P. ; BATTU, R. ; SINGH, B. ; KABRA, R., 1993. Fate and interconversion of α -, β -, γ - and δ -HCH on gram (*Cicer arietinum linn.*) plants under subtropical field conditions at Ludhiana, India. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 50 : 798-801.
- SOLIMAN, A. ; SMITH, M. ; COOPER, S. ; ISMAIL, K. ; KHALED, H. et al., 1997. Serum organochlorine pesticide levels in patients with colorectal cancer in Egypt. *Archives of Environmental Health* , 52 : 409 – 415.

SRIVASTAVA, M.K. & RAIZADA, R.B., (2000). A Limited Three-generation Reproduction Study on Hexachlorocyclohexane (HCH) in Rats. *Food and Chemical Toxicology*, 38 : 195-201.

TERMO DE COMPROMISSO E AJUSTAMENTO DE CONDUTA E DE OBRIGAÇÕES de 09/12/93 da Ação Civil Pública Processo N° 970104992-6. 7ª Vara Federal do Rio de Janeiro.

THAO, V.D. ; KAWANO, M. ; TATSUKAWA, R., 1993. Persistent organochlorine residues in soils from tropical and sub-tropical Asian countries. *Environmental pollution*, 81 : 61-71.

TURNBULL, A. , 1996. Chlorinated Pesticides. *Issues in Environmental Science and Technology*, 6 : 113-135.

ÚLTIMA HORA, JORNAL , 1989. Rio de Janeiro, 4 de agosto.

USAID ; EPA ; FDA, 1997. Manual de Entrenamiento para Laboratorio de Pesticidas. Editado por Clifton E. Meloan. pag.41-43 e 115.

USEPA Method 608, 1984. Organochlorine pesticides and PCBs, Federal Register, vol.49, N° 209.

WAHID, P. & SETHUNATHAN, N. 1979. Sortion-desroton of α,β , and γ isomers of hexachlorocyclohexane in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27(5) : 1050-1053.

WAHID, P. & SETHUNATHAN, N. 1980. Sortion-desroton of Lindane by anaerobic and aerobic Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(3) : 623-625.

WHO, 1991 .World Health Organization . Lindane. Geneva, 208pp. (Environmental Health Criteria, 124).

WHO, 1992 .World Health Organization . Alpha- and Beta-hexachlorocyclohexanes. Geneva, 170pp. (Environmental Health Criteria, 123).

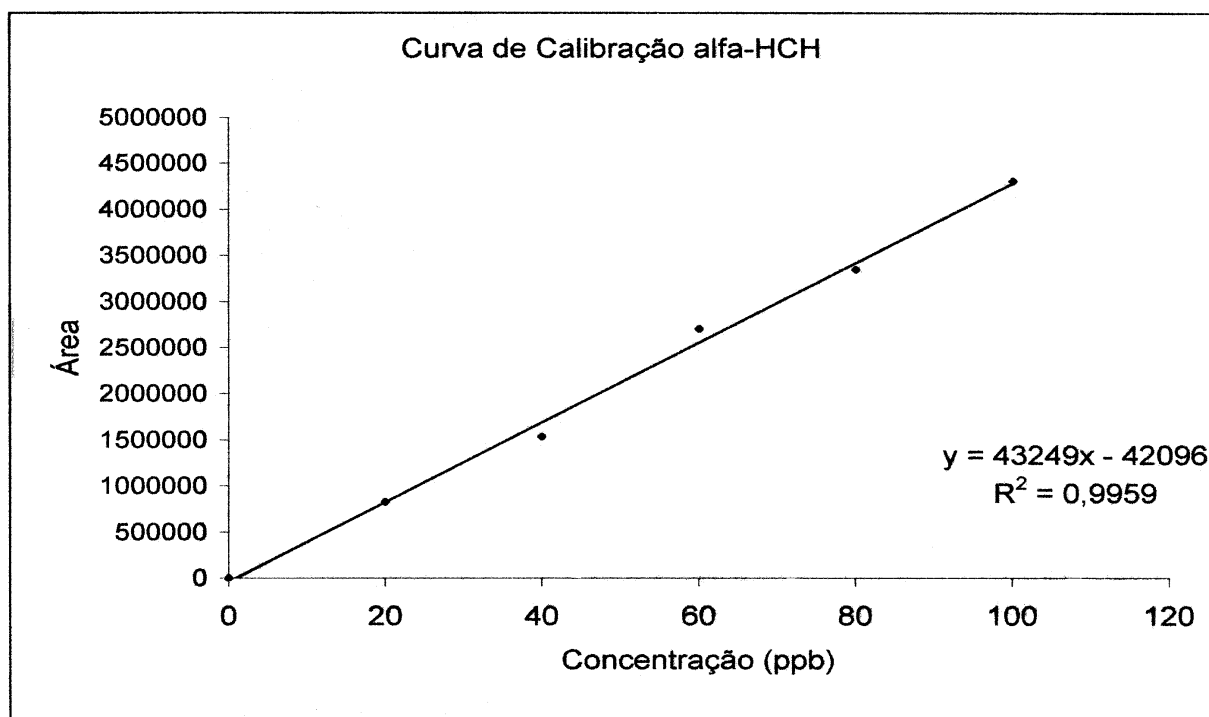
Wong, S. & Lee, W. , 1997. Survey of Organochlorine Pesticide Residues in Milk in Hong Kong (1993-1995). *Journal of AOAC International*, 80, (6) : 1332-1335.

WYNNE, B., 1987. Risk Management and Hazardous Waste- Implementation and the Dialectics of Credibility. Germany, 446 pp.

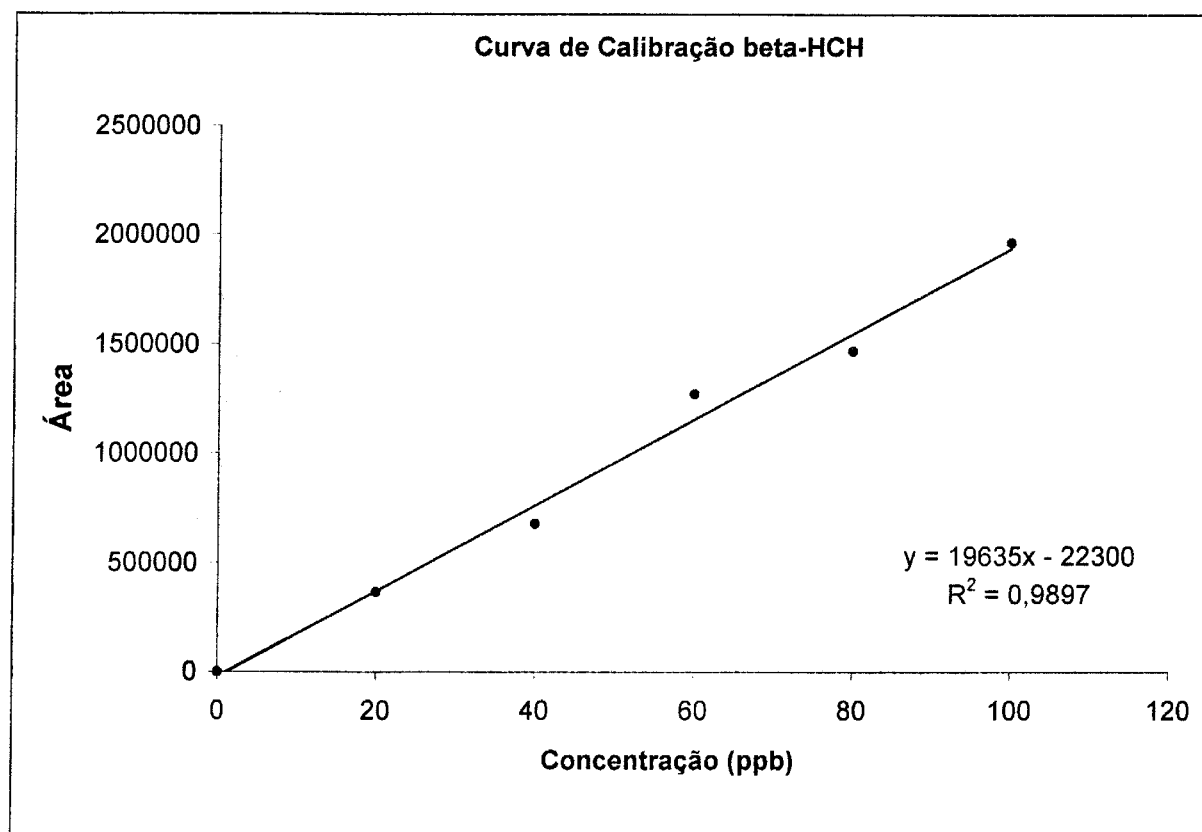
YONG, R. ; MOHAMED, A. ; WARKENTIN,B., 1992. Principles of Contaminant Transport in Soils. Developments in Geotechnical Engineering 73. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands. 327 p.

Anexo 1 : Curvas de calibração usadas na quantificação dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH.

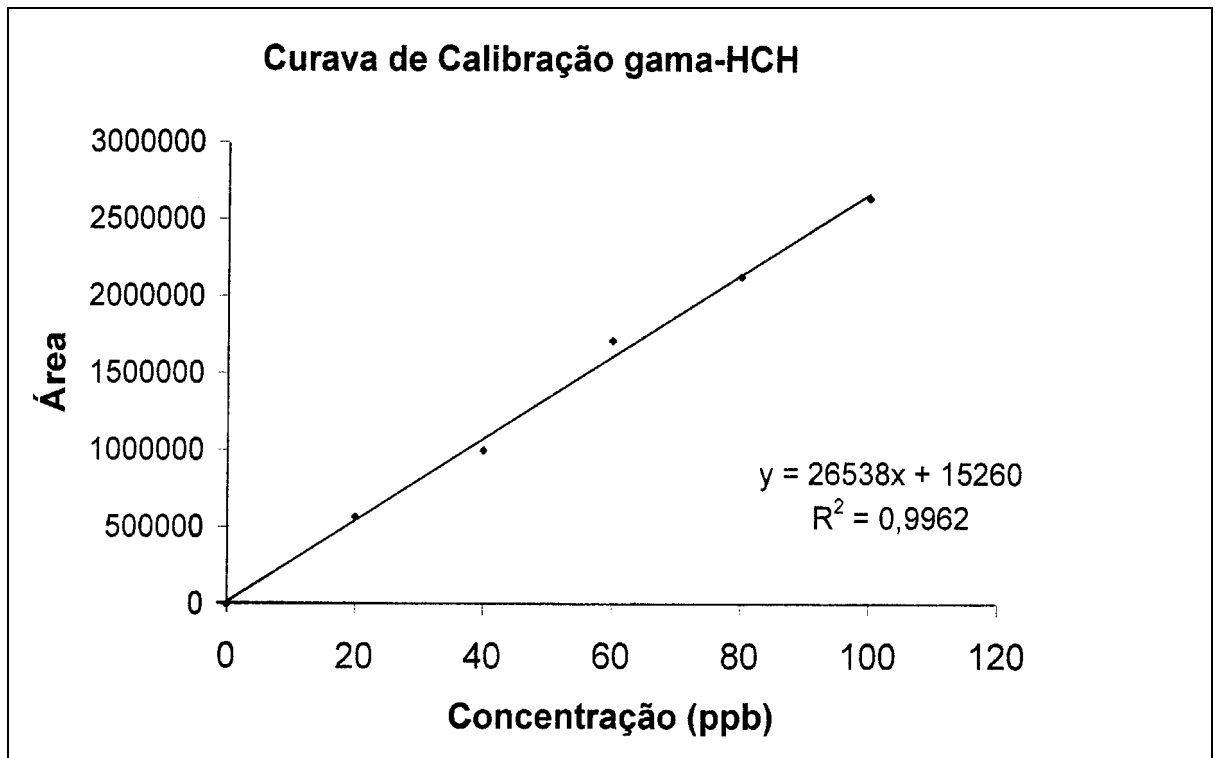
Documento 1 : Curva de calibração para o isômero α -HCH



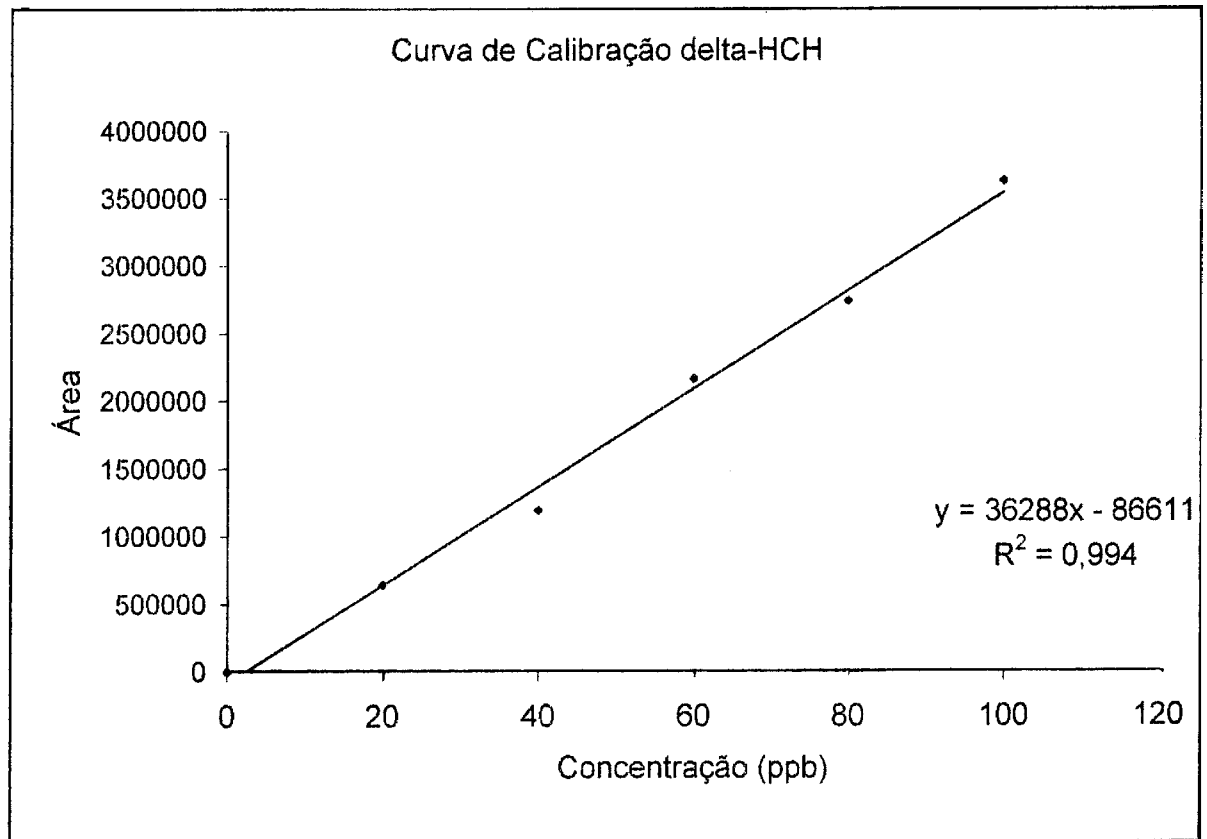
Documento 2 : Curva de calibração para o isômero β -HCH



Documento 3 : Curva de calibração para o isômero γ -HCH



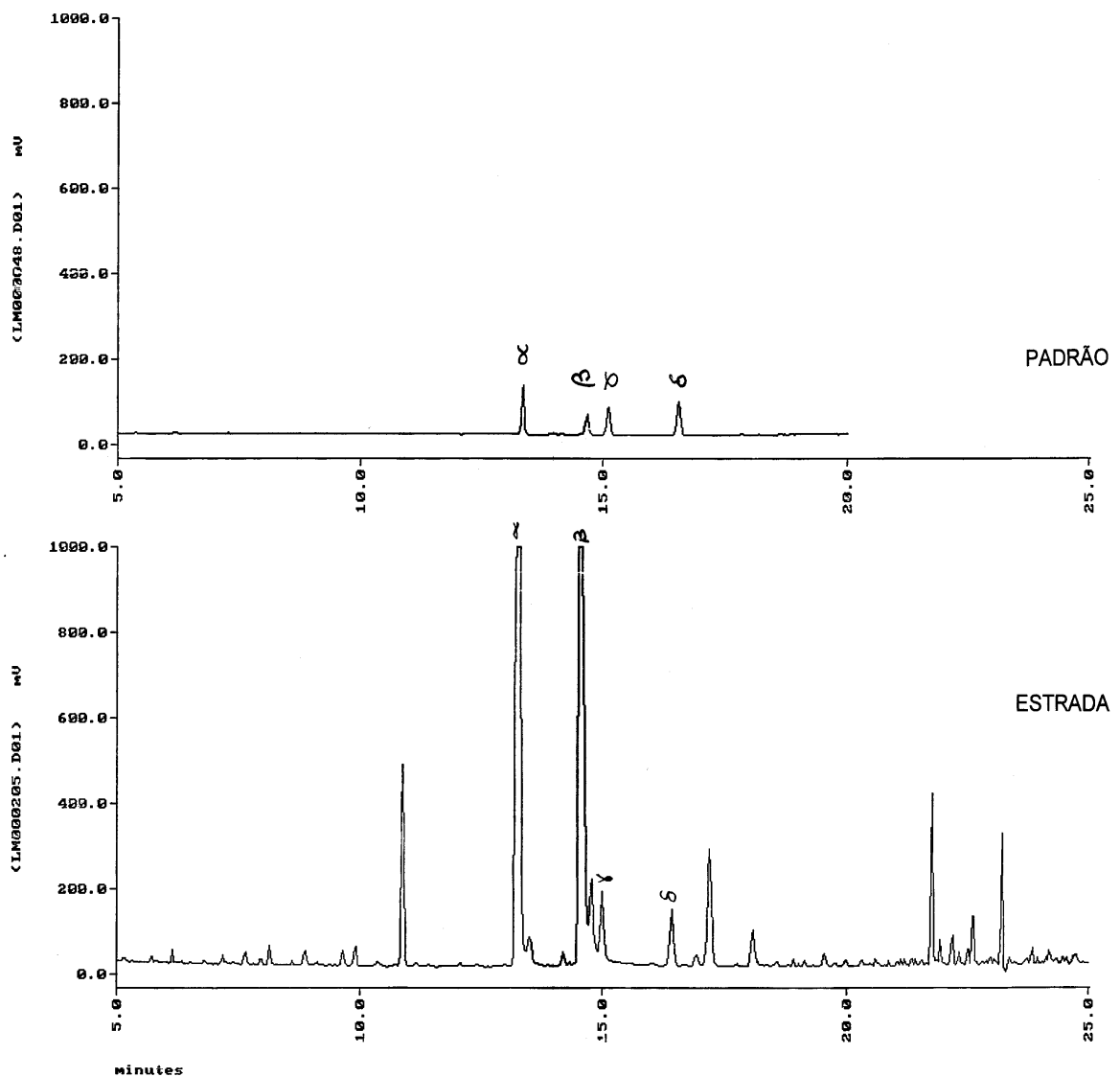
Documento 4 : Curva de calibração para o isômero δ -HCH



Anexo 2 : Cromatogramas obtidos a partir de CG/ECD para padrões e amostras

Documento1

Cromatograma da solução padrão de 100 µg/L dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH (superior) e cromatograma da amostra E0840 da estrada Camboaba (inferior), ambos nas condições de análise descritas na Seção 2. 5.1e sem diluição .



Documento2

Cromatograma da solução padrão de 20 µg/L dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH (superior) e cromatograma da amostra 3 da área de realocação 1(inferior), ambos nas condições de análise descritas na Seção 2. 5.1e sem diluição.

