

## Verificação dos Teores Residuais de Agroquímicos Organoclorados em Águas, no Rio Chopim e seus Afluentes; Rio Caldeiras, Rio Bandeira e Rio Lontras no Município de Palmas - PR

Marcos Rivail da Silva, Ivane Benedetti Tonial

Departamento de Química – Universidade Regional de Blumenau – FURB

rivail@furb.br

Recebido: 22/10/03 revisado: 28/04/04 aceito: 14/12/04

### RESUMO

Resíduos de agroquímicos organoclorados foram monitorados em sedimentos de superfície dos seguintes rios: Chopim e seus afluentes; Caldeiras, Bandeira e Lontras, todos localizados no Município de Palmas – PR. Os agroquímicos organoclorados em estudo nas amostras de água foram extraídos com o auxílio de colunas BAKERBOND SPE octadecil C18 em um LICHROLUT. Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa. Oito agroquímicos organoclorados: BHC, aldrin, heptacloro-epóxido, clorodano, isoclorodano, endrin, DDT e metóxicloro foram encontrados nas amostras de águas. Os rios Bandeira e Lontras foram os que apresentaram os menores teores. No rio Caldeiras, responsável pelo abastecimento público de águas do município de Palmas, foi encontrado o aldrin em quantidades três vezes superiores ao permitido na legislação. BHC foi encontrado em concentrações abaixo dos valores máximos preconizados na Resolução 20/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA para águas. DDT, aldrin, heptacloro-epóxido e o metóxicloro foram encontrados nas águas em concentrações mais elevadas em apenas alguns pontos enquanto o clorodano e seu isômero foram encontrados em baixas concentrações ao longo dos pontos pesquisados.

**Palavras – Chave:** agroquímicos organoclorados, Palmas - PR, teores residuais.

### INTRODUÇÃO

A utilização de compostos químicos como agroquímicos, no controle e combate às pragas é bastante antiga, tendo sido (Sheppard, 1951) empregada pela primeira vez em 1000 a.c. por Homero que utilizou o enxofre. Partindo desta data, a utilização de agroquímicos foi se intensificando cada vez mais; em 900 d.c. registros mostram que os romanos utilizavam venenos para controlar insetos e roedores. Os chineses fizeram uso do arsênico, também o tabaco começou a ser utilizado em 1690 como agroquímico de contato.

A distribuição dos agroquímicos no meio ambiente se dá principalmente por intermédio dos corpos d'água; sendo encontrados em rios, riachos, lagos ou em águas subterrâneas. A elevação da temperatura (Edwards, 1973) e a influência do pH nos compostos agroquímicos em corpos d'água podem afetar tanto a sua solubilidade quanto a volatilidade destes compostos.

Na década de 60 (Roberts and Hutson, 1999), verificou-se uma grande contaminação em solos e corpos d'água em vários países do mundo. Como principal contaminante encontrou-se o DDT, seguido de outros como o endrin, o lindano, o aldrin, o dieldrin, o heptacloro-epóxido, o clorodano e o endossulfano; família de compostos organoclorados com alto potencial tóxico.

postos organoclorados com alto potencial tóxico.

Os compostos organoclorados têm facilidade para acumularem-se nos solos, nos sedimentos e na biota (Nowell, 1999). Além disso, muitos compostos, embora tenham a capacidade de eliminar as pragas, acabam na verdade alterando o processo natural da cadeia alimentar, eliminando espécies importantes para o meio ambiente. Muitos agroquímicos organoclorados não são biodegradáveis; é o caso do DDT que demora de 2 a 15 anos para transformar-se em uma substância menos tóxica.

Devido à sua elevada toxicidade e falta de estabilidade, os agroquímicos organoclorados (Tanabe et al., 1991) desencadearam muitos problemas ambientais, entre eles, a bioacumulação e os efeitos biológicos perigosos, sendo que, a partir da década de 70, passaram a ser banidos e restringidos em países desenvolvidos.

Desde o início da década de 80 o uso de agroquímicos organoclorados no Brasil está proibido, no entanto, sabe-se que em inúmeros casos, resíduos destas espécies químicas têm sido encontrados em águas, solos e sedimentos cuja origem está relacionada ao combate de pragas em diversas culturas agrícolas.

A concentração da maioria dos agroquímicos organoclorados em água é baixa em parte devido ao fato de serem geralmente pouco solúveis e em parte devido ao

efeito da diluição (Dores e Freire, 2000). Porém, mesmo em concentrações baixas, estes agroquímicos apresentam riscos para a maioria das espécies de organismos aquáticos e para os seres humanos.

O principal mecanismo de contaminação das águas pelos agroquímicos tem ocorrido pelo escoamento dos mesmos em terras agrícolas e pelos despejos industriais (Batalha e Parlatorre, 1998, Matsushita 1995). A contaminação pode ser ainda realizada pelo uso direto destes produtos nas superfícies de córregos e rios alcançando muitas vezes níveis elevados.

Em geral, os métodos utilizados na análise de agroquímicos em águas, levam em consideração a baixa concentração dos mesmos, o que normalmente exige que se efetue previamente a extração e a pré-concentração destes compostos (Silva et al., 1999). As técnicas empregadas para a extração e a pré-concentração de agroquímicos organoclorados, geralmente utilizam a extração líquido - líquido e a extração em fase sólida (Rocha, et al., 1998, Hung and Thiemann, 2002).

A utilização de éter de petróleo para extrair agroquímicos organoclorados em águas, seguida de purificação em coluna de alumina e redução do volume em rotavapor com posterior análise por cromatografia gasosa capilar tem sido empregada (Sackmauerová et al., 1977).

A extração de alguns agroquímicos organoclorados em águas naturais, utilizando a técnica de extração em fase sólida (SPE) com um cartucho de extração constituído de uma coluna C18 tem sido referenciada (O'Hara and Sanborn, 1999). Os solventes de extração utilizados foram o acetato de etila e o metanol.

A extração de hexacloro benzeno e outros agroquímicos organoclorados em águas naturais foi realizada com hexano após estabilizar a amostra com  $H_2SO_4$  (Turkut, 2003). Em outro trabalho (Araújo, 1998), amostras de água de rio, foram tratadas com agroquímicos organoclorados, sendo os mesmos extraídos com hexano, secos em sulfato de sódio anidro e pré-concentrados em evaporador rotatório a uma temperatura de 40 – 50°C até um volume de 5 mL, seguida da análise em um cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons (Zuin, 1999, Araújo, 1998).

Visando determinar a presença de resíduos de agroquímicos organoclorados nos cursos d'água no município de Viçosa-MG, utilizaram-se no processo de extração, os solventes orgânicos, diclorometano e hexano em uma mistura na razão 15:85 (Chagas et al., 1999). A fase orgânica uma vez separada foi transferida para uma coluna contendo sulfato de sódio anidro. O extrato resultante foi concentrado, transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 5 mL e levado à secura. O resíduo obtido foi solubilizado em hexano e analisado por cromatografia gasosa com um detector de captura de elétrons.

Um método rápido e barato para a extração de agroquímicos organoclorados a partir de águas de rio tem sido relatado (Jager and Andrews, 1999). Os agroquímicos organoclorados foram extraídos com o uso de uma técnica de micro extração. Nesta técnica, dois mL do solvente orgânico são suspensos por uma microseringa em uma solução aquosa da amostra sob agitação. Após um tempo pré-estabelecido, a gota retorna à seringa e é injetada no cromatógrafo para a análise. Foi realizada a extração de 12 agroquímicos organoclorados em uma faixa de concentração de 1 ng/ mL.

O uso da técnica de microondas assistido para a extração de agroquímicos organoclorados na faixa de concentração de 0,05 a 1 ppb, utilizando como solvente extrator a mistura iso-octano: acetonitrila 1:1 tem sido relatado (Onuska and Terry, 2000, Prados-Rosales et al., 2003).

Inúmeros métodos instrumentais têm sido utilizados na determinação de agroquímicos organoclorados, entre eles citamos a cromatografia líquida de alta resolução - CLAE (Barceló, 1991), o uso da cromatografia de imunoafinidade (Martin-Esteban et al. 1997), técnicas eletroanalíticas (Vaz et al., 1996), extração com fluidos supercríticos (Lopez-Avila et al., 1990), entre outros.

Um dos métodos instrumentais mais utilizados para análise de agroquímicos organoclorados é a CGAR – DCE (cromatografia gasosa de alta resolução com detecção por captura de elétrons) (Vinas et al., 2002, Fatoki and Awofolu, 2003) e o CGAR – EM (cromatografia gasosa de alta resolução com detecção por espectrometria de massa) (Rocha, 1997).

Neste trabalho, o método instrumental empregado na análise dos agroquímicos organoclorados em águas nos rios em estudo foi a CGAR – EM.

O município de Palmas – PR com uma altitude de 1.160 metros acima do nível do mar e coordenadas geográficas; latitude 26° 28' 34" e longitude 51° 58' 58" possui hoje em torno de 40.000 habitantes. Sua base econômica é a agricultura, a pecuária e a indústria extrativa. Segundo dados da SUREHMA (Fowler et al., 1989), a bacia hidrográfica do Iguaçu, onde está localizada o município de Palmas, no ano de 1984 foi a segunda em comercialização total de agroquímicos no Estado do Paraná, apresentando valores equivalentes a 2.505.432 kg, destacando-se também a comercialização de herbicidas com valores equivalentes a 1.435.151 kg, sendo que, de um total de 17 produtos pesquisados, 11 eram clorados. Hoje, o uso de agroquímicos na região ainda é muito grande. De acordo com a portaria 36/90 da Secretaria da Saúde dentre os ingredientes ativos que devem ser monitorados na região estão: aldrin, BHC, clorodano, DDD, DDE, DDT, dieldrin, endossulfan, endrin, heptacloro e o lindano. Os rios escolhidos como objeto deste trabalho circundam o município de Palmas - PR, sendo o Rio Chopim, e seus afluentes: Rio Bandeira, Caldeiras e Lontras os mais importantes.

## Metodologia

### Materiais

Os solventes – hexano, acetato de etila, metanol, diclorometano e os demais reagentes – sulfato de sódio anidro - apresentam alto grau de pureza, sendo livres de quaisquer interferentes ou substâncias que possam causar contaminações (grau pesticida). Estes materiais foram adquiridos junto a J.T. Baker Corporation.

A coluna BAKERBOND spe octadecyl ( $C_{18}$ ) para extração em fase sólida, utilizada para extrair os agroquímicos organoclorados nas amostras de água foi obtida também junto a J.T. Baker corporation.

Os padrões dos agroquímicos organoclorados utilizados neste trabalho, foram adquiridos junto a ALDRICH, sendo empregados os seguintes padrões:  $\chi$  - BHC (lindane), aldrin, heptacloro-epóxido, clorodano, isoclorodano, endrin, 4,4'DDT e metóxicloro. Em cada padrão, um certificado com os respectivos tempos de retenção em minutos e as características dos íons foi apresentado.

As vidrarias e os materiais de apoio utilizados neste trabalho foram previamente limpos de acordo com o descrito na literatura (Standard Methods, 1998). A água utilizada neste trabalho para realizar as diluições foi à água MILLI – Q. Foi utilizado para concentrar as amostras das águas coletadas, um aparelho LICHROLUT<sup>TM</sup> da MERCK com capacidade para 8 extrações simultâneas. Os extratos pré-concentrados obtidos tiveram seu volume reduzido em um evaporador rotatório à temperatura de aproximadamente 50°C e acondicionados em frascos escuros, sendo guardados em refrigerador até o momento da análise.

Foi utilizado para a determinação dos teores dos agroquímicos organoclorados nas amostras de água, um cromatógrafo a gás modelo 3800 da VARIAN equipado com um detector de espectrometria de massa (CG-EM), modelo Saturn – 2000, GC/MS com o software versão Workstation 5.41.

### Amostragem

A planificação dos pontos de coleta das amostras de água dos rios: Chopim, Caldeiras, Bandeira e Lontras, visando determinar os teores dos agroquímicos organoclorados foi realizada, levando-se em conta as características agrícolas da região. A metodologia de amostragem realizada foi o método de amostragem randômico. A Figura 1 mostra a região de Palmas com os rios em estudo e os pontos escolhidos para a coleta das amostras de água.

Os pontos de coleta foram escolhidos em locais que pudessem representar áreas de escape para possíveis agroquímicos aplicados em culturas agrícolas, às margens dos rios em estudo, sendo as amostras de água coletadas

no centro dos rios. No rio Caldeiras, o ponto P-4 corresponde à região onde são captadas pela SANEPAR as águas para tratamento e abastecimento público. Neste ponto, não existem culturas agrícolas próximas, porém, os córregos que o alimentam passam por empresas de tratamento de frutas. O ponto P-5 corresponde à área após a estação de tratamento de água citada acima. No rio Bandeira, o ponto P-6 recebe águas provenientes de culturas de soja e milho. No rio Lontras, o ponto P-8 corresponde à área onde a agricultura é forte, principalmente nas culturas de milho, soja e batata. No rio Chopim que recebe as águas dos rios citados anteriormente, o ponto P-7, foi escolhido por estar imediatamente antes da área de recebimento das águas provenientes do rio Caldeiras e Bandeira. Os pontos P-1, P-2, P-3, P-9 e P-10 foram escolhidos após a jusante dos rios citados anteriormente e também devido à forte presença de culturas agrícolas.

As amostras de águas foram coletadas em um intervalo trimestral, no período compreendido entre abril de 2000 a dezembro de 2000, sendo analisadas em duplicata.

### Coleta e Preservação das Amostras

As técnicas utilizadas para a coleta e preservação das águas nos rios em estudo são aquelas comumente encontradas na literatura (Standard Methods, 1998).

Para a coleta das amostras de água nos rios em estudo, foi utilizado um frasco coletor de vidro, cor âmbar para evitar possíveis reações fotoquímicas ou oxidações nas amostras. O frasco foi previamente limpo com detergente, água,  $HNO_3$  0,1M e finalmente com n-hexano. No momento da coleta, foram realizadas no mínimo 3 rinsagens com as águas de coleta. Todas as amostras foram coletadas em duplicata. As amostras de água foram retiradas a uma profundidade de 50 centímetros no centro do rio, para evitar possíveis interferências das margens. Todos os cuidados foram tomados para se evitar possíveis materiais em deslocamento pelo rio. O volume de amostra coletada foi de aproximadamente 1 L.

Com o objetivo de se obter amostras em condições semelhantes, foram determinadas as condições de pH, temperatura da água, temperatura atmosférica, condições de vazão do rio e condições climáticas. Informações sobre a aplicação de agroquímicos nas culturas próximas aos rios também foram observadas.

Após a coleta, as amostras de água foram filtradas com filtros de diâmetro de poro 0,45  $\mu m$ , para eliminar o material particulado presente, sendo acondicionadas em frascos de vidro âmbar, preservadas com a adição de 5 mL de metanol, homogeneizadas e finalmente guardadas em um reservatório com gelo até o acondicionamento final, em refrigerador a 4°C. Este procedimento foi realizado para evitar possíveis degradações ou reações químicas entre os constituintes da amostra. Nestas condições, é possível

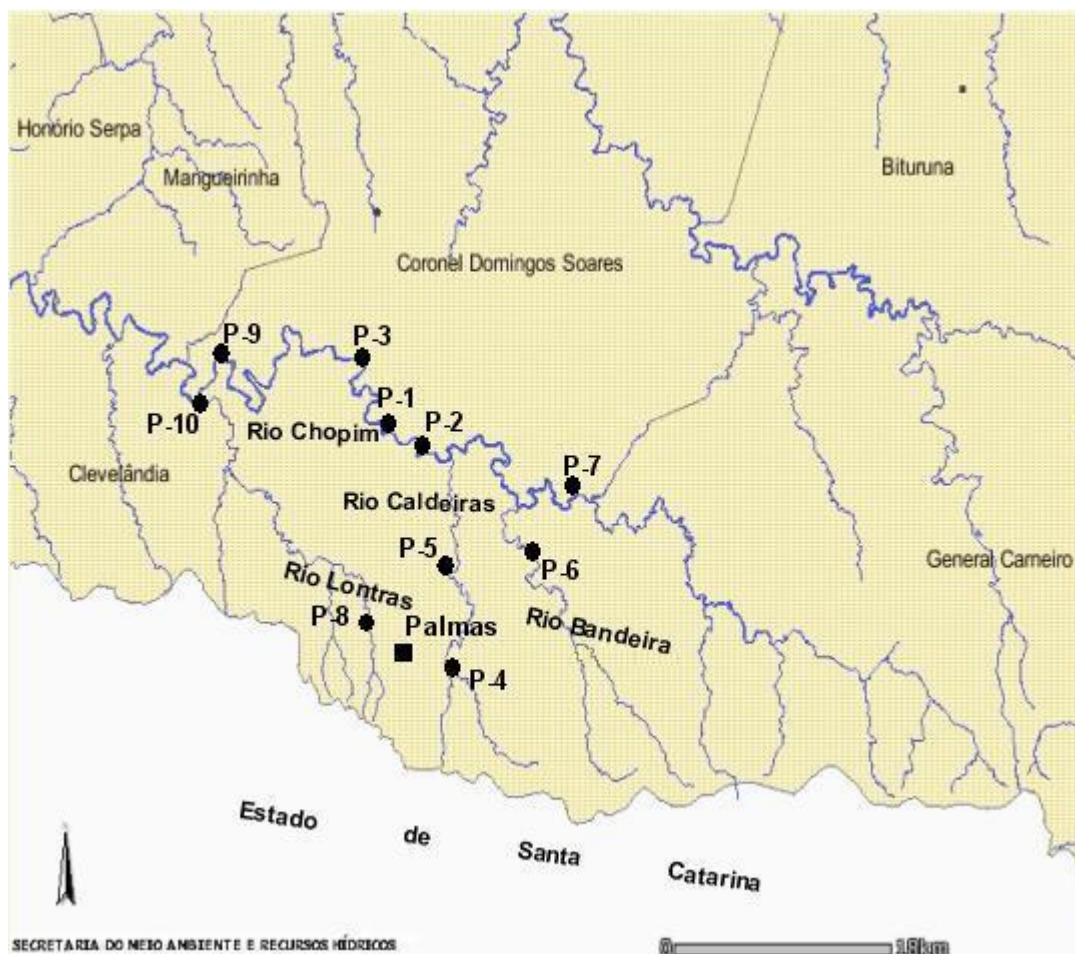


Figura 1 - Localização dos pontos de coleta das amostras no rio Chopim, Caldeiras, Bandeira e Lontras no Município de Palmas – Paraná

conservar as amostras por pelo menos sete dias antes da extração e análise dos agroquímicos organoclorados.

### Extração dos Agroquímicos Organoclorados

Os procedimentos utilizados na extração dos agroquímicos organoclorados nas águas dos rios em estudo, envolveram a técnica proposta pela EPA (Environmental Protection Agency) 608/8080 constante no BAKERBOND application notes da J.T.Baker Corporation. A técnica envolve o uso de uma estação de extração LIC-HROLUT™ da MERCK, com a utilização de colunas BAKERBOND spe octadecyl (C<sub>18</sub>). O rendimento de extração dos agroquímicos organoclorados em utilizando esta metodologia, situa-se entre 80% a 120%. Os procedimentos realizados são descritos abaixo:

### Preparação da Coluna

O condicionamento da coluna foi realizado com a adição de 10 mL de acetato de etila à coluna seguido de vácuo para retirar o solvente da mesma. O procedimento foi repetido com a adição de 10 mL de diclorometano e 10 mL de metanol, permanecendo em repouso por 1 minuto seguido da retirada dos mesmos sob vácuo. Foi mantido de 3 a 5 mm de metanol acima do limite da coluna para evitar contaminações provenientes da atmosfera. Após, foi adicionado 10 mL de água MILLI-Q.

### Preparação da Amostra

Foi medido 1 L de amostra de água e adicionado 5 mL de metanol. Agitar bem.

## Extração dos Agroquímicos Organoclorados

Foi montado o sistema LICHROLUT™ com as colunas BAKERBOND spe octadecyl (C<sub>18</sub>) já condicionadas. Após a passagem de um litro da amostra de água sob vácuo durante 5 minutos, retirar as colunas e adaptar em sua parte inferior tubos de ensaio previamente limpos. Rinsar os tubos de ensaio com 5 mL de acetato de etila com o auxílio de uma pipeta para assegurar a não permanência de organoclorados em suas paredes e finalmente, realizar a eluição quantitativa a vácuo. Este processo consiste em transferir quantitativamente, o volume de acetato de etila acima para a coluna iniciando o processo de extração sob vácuo. O procedimento é repetido com a adição de 5 mL de dicloro-metano à coluna, seguido de duas porções de 3 mL da mistura de acetato de etila e cloreto de metileno 1:1 (v/v). Os extratos obtidos acima foram secos pela passagem dos mesmos em uma coluna contendo 10g de sulfato de sódio anidro. Finalmente a coluna e o tubo de ensaio foram rinsados com duas porções de 3 mL da mistura de acetato de etila e dicloro-metano 1:1 (v/v), sendo os extratos e as águas de lavagem combinados e finalmente concentrados até 2 mL em um rotavapor a temperatura de 50°C sob nitrogênio. O extrato obtido foi utilizado para a análise em um cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massa. Durante o processo de extração dos agroquímicos organoclorados nas águas dos rios em estudo, foi preparado um branco analítico utilizando-se a mesma água e os solventes de extração. Este branco serve para verificar possíveis contaminações nos materiais e reagentes utilizados.

## Análise dos Agroquímicos Organoclorados por CGAR – EM

As análises dos agroquímicos organoclorados nos extratos obtidos das amostras de água em estudo foram realizadas com um cromatógrafo gasoso modelo 3800 da VARIAN equipado com um detector de espectrometria de massa (CGAR-EM), modelo Saturn – 2000, GC/MS com um software versão Workstation 5.41.

As condições de análise foram:

- Coluna: OV-5 (5% fenildimetilpolissiloxano/95% dimetilpolissiloxano) apolar;
- Dimensões da Coluna: 30 m; 0,25 mm (D.I.); 0,25 µm (fase estacionária);
- Volume de amostra injetada: 1 µL;
- Gas de arraste: Hélio (He);
- Temperatura do Injetor: 280°C;
- Tipo de Detector: Espectrômetro de massa – EM
- Temperatura do Detector: 310°C;
- Temperatura do Forno: 60 °C (1 min.) ----- 310 °C (10°C/min) --- 28 minutos;

- Fluxo do Gás de Arraste na Coluna: 1,0 mL/min;
- Razão de Divisão da Amostra: 2:10 (injeção modo Split);
- Temperatura ótima de resfriamento: 50°C (20 min.)

**Tabela 1 - Relação de padrões agroquímicos organoclorados analisados, seus respectivos tempos de retenção e os íons característicos.**

PRINCÍPIO ATIVO	TEMPO DE RET. (MIN.)	ÍONS CA-RACT.
χ-BHC (Lindane)	15,977	219,183,109
Aldrin	18,204	263,293,329
Heptacloro-epóxido	18,964	81,353,388
Clorodano	19,431min	373
Iso-clorodano	19,677	264
Endrin	20,644	263, 281,345
4,4'DDT	21,562	165,235
Metóxicloro	22,544	227

**Tabela 2 - Caracterização dos íons de cada agroquímico organoclorado em estudo, utilizando os recursos do EM/EM.**

PRINC. A-TIVO	ÍON PAI	EXCIT.	ÍONS FILHOS
χ-BHC (Lindane)	219	57,1	181+183
Aldrin	293	57,1	255:260
Heptacloro-epóxido	353	88,1	(263+261)(317+335)
Clorodano	373	88,1	(264+266)
Iso-clorodano	373	88,1	264 +266
Endrin	263	100	261+263
4,4'DDT	235	66	(165+199)/235
Metóxicloro	227	48	(196+197+212)/227

Os padrões dos agroquímicos organoclorados utilizados neste trabalho, foram os seguintes: χ - BHC (lindane), aldrin, heptacloro-epóxido, clorodane, iso-clorodano, endrin, 4,4'DDT e metóxicloro. Neste trabalho, utilizamos o método dos padrões externos, desta forma, foram inicialmente construídas curvas de calibração para cada padrão, utilizando-se no mínimo quatro (4) concentrações diferentes. Em cada curva, foram determinados o desvio padrão relativo das concentrações e o valor de "r".

Em cada padrão, o tempo de retenção em minutos e os íons característicos foram determinados com base

nos valores apresentados nos certificados conforme apresentado na Tabela 1.

Nos padrões e amostras analisadas, o recurso EM/EM foi utilizado, ou seja; para cada agroquímico organoclorado, identificamos o íon de maior intensidade (íon pai) utilizando o detector de espectrometria de massa e verificamos o desdobramento destes íons (íons filhos). A Tabela 2 apresenta os dados obtidos com este tipo de recurso.

## Resultados e Discussão

Os agroquímicos organoclorados determinados neste trabalho, foram selecionados em função dos tipos de culturas agrícolas existentes na região em estudo. Foram determinados a presença e os teores dos agroquímicos organoclorados  $\chi$ -BHC (lindane), aldrin, heptacloro-epóxi, clorodano, iso-clorodano, endrin, 4,4'DDT e metóxicloro.

As curvas de calibração obtidas com os padrões dos agroquímicos organoclorados utilizados apresentaram um desvio padrão relativo variando de 11,15% a 46,39% para  $n = 4$ . O valor de "r" calculado é em média 0,999918. Como ilustração, a Figura 2 para o clorodano é mostrada. Estes resultados indicam que as curvas de calibração são representativas para comparação com os valores dos agroquímicos organoclorados encontrados nas amostras de água.

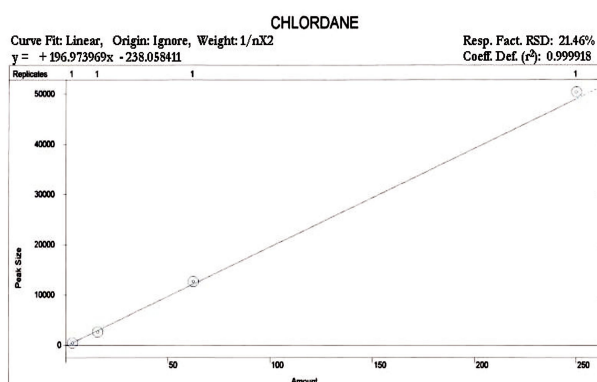


Figura 2 - Curva de calibração para o agroquímico organoclorado clorodano, obtida com o método CGAR-EM.

A análise do solvente diclorometano, utilizado nos procedimentos de extração já citados anteriormente mostra que não existe no mesmo, a presença de contaminações que possam interferir nos resultados finais dos agroquímicos organoclorados estudados. A Figura 3 mostra o cromatograma do solvente diclorometano.

Os brancos analíticos preparados para análise dos agroquímicos organoclorados nas amostras de águas, não

apresentaram quaisquer indícios de contaminação com relação aos compostos estudados.

A Figura 4 mostra o cromatograma de um dos brancos analíticos preparados. Observa-se somente o pico do solvente diclorometano neste cromatograma.

As amostras de água foram coletadas em dias de vazão normal nos rios em estudo e, as temperaturas obtidas tanto para as águas quanto a temperatura ambiente ficaram na faixa de 20°C a 25°C. As condições climáticas foram consideradas normais com ausência de chuva. Nos pontos selecionados, havia uma vegetação abundante no entorno da área.

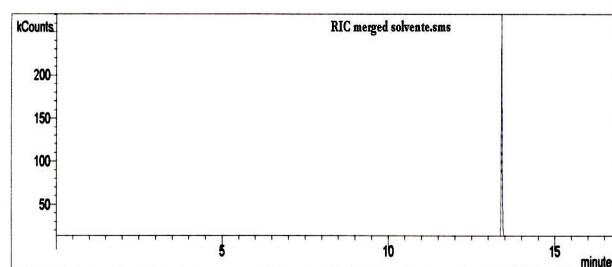


Figura 3 - Cromatograma obtido com CGAR-EM para o solvente diclorometano.

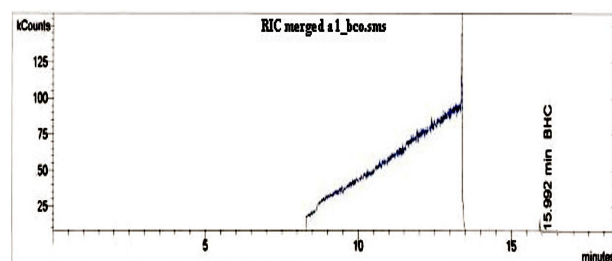


Figura 4 - Cromatograma obtido com o método CGAR-EM para o branco analítico preparado.

## Agroquímicos Organoclorados em Águas

As concentrações dos agroquímicos organoclorados encontrados nas amostras de água coletadas nos rios Caldeiras, Bandeira, Lontras e Chopim, na região do município de Palmas no Paraná, estão sumariadas na Tabela 3.

Nos 10 pontos em estudo, considerando os oitos (8) agroquímicos organoclorados encontrados, foram verificados resultados positivos em nove (9) pontos, totalizando 21 resultados positivos em um universo de 80 possíveis, o que representa 26,25% do total. Este percentual representa um valor baixo embora ocorram alguns agroquímicos organoclorados em quase todas as amostras.

Tabela 3 - Teores dos agroquímicos organoclorados nas águas dos rios: Caldeiras (P-4; P-5), Bandeira (P-6), Lontras (P-8) e Chopim (P-1; P-2; P-3; P-7; P-9; P-10) no município de Palmas - PR. Os valores estão expressos em µg/L (ppb).

	CHOPIM						CALDEIRAS		BANDEIRA	LONTRAS
	P-1	P-2	P-3	P-7	P-9	P-10	P-4	P-5	P-6	P-8
Heptacloro (0,01)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BHC (0,02)*	-	0,0032	0,0021	-	0,0013	0,0010	-	0,0170	0,0020	-
Clorodano (0,04)*	-	0,0210	0,0038	0,0034	0,0035	0,0038	0,0035	0,0034	0,0037	0,0030
Endrin (0,004)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DDT (0,002)*	-	-	-	0,0120	-	-	-	-	-	-
Clorodano (iso) (0,04)*	-	0,0210	-	-	0,0036	-	-	-	-	-
Aldrin (0,01)*	-	-	0,0031	-	-	-	0,0320	-	-	-
Metóxicloro (0,03)*	-	-	-	-	0,0140	-	-	-	-	-

\* Valor máximo permitido na resolução 20/86 do CONAMA (µg/L).

Embora inexistam dados mais precisos para classificar os rios em estudo, a utilização e as características dos mesmos são próprias de corpos d'água com classificação dois (2). Desta forma, o nosso fator de comparação para verificar se os valores encontrados podem ser considerados contaminantes ou não, foi a resolução 20/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) com destaque para águas de classe dois. Nos rios onde existe a captação de água para fins de tratamento e consumo pelos seres humanos, utilizamos ainda como fator de comparação, a portaria nº 1469 de 29/12/2000 do Ministério da Saúde.

O ponto P-1 corresponde ao primeiro ponto de coleta realizado no rio Chopim, onde atividades agrícolas envolvendo o cultivo de feijão, trigo, soja, milho, maçã e batata estão presentes. Neste ponto, não foram verificados resultados positivos em relação aos agroquímicos organoclorados estudados.

O ponto P-2, localizado também no rio Chopim, apresentou resultados positivos para o BHC - 0,0032 µg/L, clorodano - 0,0210 µg/L e iso-clorodano - 0,0210 µg/L. O valor encontrado para o BHC, está aproximadamente seis vezes abaixo do valor máximo permitido para este agroquímico segundo a resolução do CONAMA 20/86 que é de 0,02 µg/L. A presença do BHC neste

ponto, pode estar relacionada tanto a aportes antrópicos quanto a entrada deste na coluna d'água proveniente dos processos físico-químicos e microbiológicos que ocorrem nos sedimentos. Este composto apresenta características tóxicas e a sua presença em águas mesmo a concentrações baixas pode representar um foco de contaminação importante. Os valores encontrados para o clorodano e o iso-clorodano, por sua vez, estão aproximadamente duas vezes acima dos valores apresentados na resolução 20/86 do CONAMA que é: 0,04 µg/L para ambos em águas classe 2. Neste caso, devido aos teores encontrados, provavelmente o fator antrópico é o responsável por estes valores elevados, uma vez que inúmeras culturas agrícolas estão localizadas próximas deste ponto. Embora não possuam toxicidade muito elevada, cuidados devem ser tomados para evitar as suas presenças em águas.

O ponto P-3, apresentou teores de BHC - 0,0021 µg/L, clorodano - 0,0038 µg/L e aldrin - 0,0031 µg/L. O valor encontrado para o BHC está muito próximo do valor encontrado no ponto P-2 porém, verificamos teores muito menores para o clorodano quando comparado com o valor encontrado no ponto anterior. O aldrin, apresentou um teor também abaixo do valor máximo permitido de acordo com a resolução 20/86 do CONAMA que é 0,01 µg/L. O aldrin pode bioacumular nos tecidos gordurosos, provocar



efeitos sobre o meio ambiente, gerar resíduos prolongados e riscos toxicológicos indevidos. Mesmo a baixos teores, deve ser monitorado.

Na seqüência das amostras coletadas no rio Chopim, temos o ponto P-7, apresentando teores de clorodano – 0,0034 µg/L e DDT – 0,0120 µg/L; o ponto P-9, com a presença de BHC – 0,0013 µg/L, clorodano – 0,0035 µg/L, iso-clorodano – 0,0036 µg/L e metóxicloro – 0,0140 µg/L. Finalmente o ponto P-10, apresentando teores de BHC- 0,0010 µg/L e clorodano – 0,0038 µg/L.

No ponto P-7, foi encontrado um teor de DDT aproximadamente seis vezes mais elevado do que o valor presente na resolução 20/86 do CONAMA que é de 0,002 µg/L. Este inseticida parece ser ainda muito empregado nas lavouras embora seja proibido. Provavelmente a entrada deste inseticida no rio Chopim se deu através de resíduos provenientes de alguma lavoura próxima ou do despejo realizado pelos outros rios em estudo que desembocam pouco antes deste ponto, pois não foi encontrada esta substância no ponto estudado anteriormente. A presença de clorodano neste ponto segue a tendência observada nos outros pontos já analisados. Ao contrário, não foi detectada a presença de BHC.

Já no ponto P-9, além do BHC e do clorodano e seu isômero, verificados em concentrações semelhantes às dos pontos anteriores, foi possível achar concentrações importantes de metóxicloro. O valor máximo permitido neste tipo de água é de 0,03 µg/L. O metóxicloro não apresenta grande toxicidade, sendo inclusive indicado como um substituto do DDT.

O ponto P-10 apresentou concentrações baixas de BHC e clorodano, seguindo a tendência observada nos outros pontos.

Ao longo do rio Chopim, foi possível, portanto detectar agroquímicos organoclorados importantes como o BHC, o clorodano e seu isômero o iso-clorodano em quase toda a extensão do mesmo e, em alguns pontos mais específicos, foi possível detectar espécies como o DDT, o aldrin e o metóxicloro.

Considerando que a entrada destas substâncias nas águas do rio Chopim se dá principalmente através dos aportes antrópicos, provavelmente originários de culturas agrícolas próximas, sugerimos que o BHC, o clorodano e o iso-clorodano são utilizados ao longo do rio em culturas agrícolas, sendo o foco mais intenso no ponto P-2 enquanto os agroquímicos organoclorados, DDT, aldrin e metóxicloro são encontrados em pontos mais específicos próximos do rio, com um grau de importância maior para o DDT que apresentou uma concentração muito elevada destarte o seu grau de toxicidade e persistência.

O ponto P-9 foi o que apresentou uma variedade maior de agroquímicos organoclorados com um total de quatro espécies. Um fato que parece ser significativo é que onde se encontra a cultura da maçã a presença e as concen-

trações de agroquímicos organoclorados são maiores do que nos demais pontos.

No rio Caldeiras, foram realizadas análises em dois pontos; o ponto P-4 e o ponto P-5 que apresentaram resultados positivos para clorodano – 0,0035 µg/L e aldrin – 0,0320 µg/L no ponto P-4 e BHC – 0,0170 µg/L e clorodano – 0,0034 µg/L no ponto P-5.

O rio Caldeiras é responsável pelo abastecimento de água potável para o município de Palmas sendo que o ponto P-4 está localizado acima da captação de água. A concentração de clorodano encontrada está abaixo dos valores encontrados na resolução 20/86 do CONAMA que é de 0,04 µg/L e na portaria nº 1469 do Ministério da Saúde que é de 0,2 µg/L. O aldrin foi encontrado em uma concentração três vezes mais elevada que o permitido, segundo a resolução 20/86 do CONAMA e na concentração limite preconizada na portaria nº 1469 do Ministério da Saúde que é de 0,03 µg/L. Esta alta concentração pode colocar em risco a saúde da população Palmense, uma vez que a SANEPAR, faz a captação de água para tratamento, próxima deste local. Este organoclorado pertence à classe toxicológica II, apresentando uma persistência longa no ambiente, comprometendo a potabilidade da água de abastecimento. Há de se considerar ainda a portaria de nº 329 do Ministério da Agricultura, de dois de setembro de 1985, que proíbe, em todo território nacional, o comércio, o uso e distribuição de vários pesticidas organoclorados, entre eles o aldrin, destinado à agropecuária.

O ponto P-5 está situado após a captação de água citada acima. Neste ponto, o clorodano apresenta uma concentração abaixo dos valores máximos permitidos, segundo a resolução 20/86 do CONAMA. Não foi encontrado o aldrin e a concentração do BHC está aproximadamente duas vezes acima dos valores máximos permitidos, segundo a resolução 20/86 do CONAMA. A cultura mais próxima a este ponto é a da maçã, seguida da cultura da soja e do milho. A presença dessas substâncias neste ponto de coleta deve-se provavelmente a um aporte antrópico localizado.

O ponto P-6, coletado junto ao rio Bandeira, apresentou resultados positivos para os agroquímicos organoclorados BHC – 0,0020 µg/L e clorodano – 0,0037 µg/L. Os valores encontrados são residuais e refletem uma tendência da utilização destas duas substâncias químicas em toda a região.

O ponto de coleta P-8, localizado no rio Lontras, produziu um único resultado positivo apresentando o agroquímico organoclorado clorodano, com um teor de 0,0030 µg/L. Este teor está bem abaixo dos valores máximos permitidos, segundo a resolução 20/86 do CONAMA e, seguem a tendência observada nos outros pontos coletados.

Embora os agroquímicos organoclorados encontrados nas amostras de água coletadas nos principais rios



que rodeiam o município de Palmas sejam de utilização proibida, os teores encontrados para alguns deles demonstram que ainda são utilizados. Por outro lado, alguns teores muito baixos parecem indicar a presença destas espécies químicas na coluna d'água devido à interação com os sedimentos. De grande importância, destacamos a presença do aldrin na coluna d'água próxima da usina de captação de água para fins de consumo humano. Esta presença revela um grau de contaminação que deve ser observado e todo o cuidado deve ser tomado para evitar os problemas característicos desta espécie química.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Regional de Blumenau – FURB pelos recursos financeiros que permitiram a realização do Mestrado em Engenharia Ambiental da Ivane Benedetti Tonial da qual este artigo é um extrato.

## CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos nas amostras de água, nos 10 pontos em estudo, considerando os oito (8) agroquímicos organoclorados encontrados, foram verificados resultados positivos em (9) pontos, totalizando 21 resultados positivos em um universo de 80 possíveis, o que representa 26,25% do total. Este percentual representa um valor baixo embora tenham sido encontrados alguns agroquímicos organoclorados em quase todas as amostras.

Nas amostras de água, em quase todos os pontos pesquisados, a presença do BHC foi detectada. Embora suas concentrações estejam abaixo do valor máximo permitido pela resolução 20/86 do CONAMA, sua presença é indesejável, pois apresenta alta toxicidade. Esta frequência demonstra que esta substância ainda é utilizada nas culturas agrícolas da região. O clorodano e o seu isômero apresentam a mesma frequência ao longo dos pontos pesquisados. Concentrações mais elevadas de clorodano e seu isômero foram encontrados no ponto P-2, onde provavelmente estejam sendo aplicadas com maior intensidade, em culturas de milho e soja. Os agroquímicos organoclorados DDT, metóxicloro e aldrin foram encontrados em concentrações elevadas em apenas alguns pontos podendo ser resultado de aplicações destes em lavouras próximas destes pontos. Os rios Bandeira e Lontras foram os que apresentaram o menor grau de contaminação.

No rio Caldeiras, responsável pelo abastecimento municipal de Palmas, o aldrin foi encontrado em uma concentração três vezes mais elevada que o permitido segundo a resolução 20/86 do CONAMA e na concentração limite preconizada na portaria nº 1469 do Ministério da Saúde que é de 0,03 µg/L. Esta alta concentração colo-

ca em risco a saúde da população palmense, uma vez que a SANEPAR, faz a captação de água para tratamento logo abaixo deste local.

## REFERÊNCIAS

- AWWA – APHA & WPCF, *STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER*, 1998. Andrew D. Eaton and workers Editors. 20 th Edition. 5-50, 5-59. 6-61, 6-66.
- ARAUJO, A. C. P., 1998. *Organochlorine pesticide contamination in the Ipojuca Basin, Brazil*. Environmental Technology, vol. 19, 109 - 113.
- BARCELO, D., 1991. Occurrence handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. Analyst 116, 681.
- BATALHA, B.H.L.; PARLATORRE, A.C., 1998. *Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*, São Paulo: CETESB, 120 - 131.
- CHAGAS, C.M.; QUEIROZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A.; QUEIROZ, J.H.; OLIVEIRA, T.T.; NAGEM, T.J., 1999. *Determinação de Resíduos de Organoclorados em Águas Fluviais do Município de Viçosa – MG*. Química Nova, 22(4), 53 - 62.
- DORES, E.F.G.C. e FREIRE, E.M.D.L., 2000. *Contaminação do Ambiente Aquático por Pesticidas. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar*. Química Nova, 24(1), 27 - 36.
- EDWARDS, C. A., 1973. *Pesticides residues in soil and water*. In: EDWARDS, C.A. ed. Environmental pollution by pesticides. London, Pleunum Press. 1 – 85.
- EPA (Environmental Protection Agency) 608/8080. BAKER-BOND application notes - J.T.Baker Corporation
- FATOKI, O.S.; AWOFOLU, R.O., 2003. *Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection*. Journal of Chromatography A, 983, 225 – 236.
- FOWLER, R.B.; MEDEIROS, M.L.M.B.; NIEWEGLOWSKI, A.M.A., 1989. *Levantamento Quantitativo e Qualitativo dos Princípios Ativos de Agroquímicos Utilizados e das Principais Culturas Agrícolas nas Bacias Hidrográficas do Paraná no ano de 1984*. Estado do Paraná. Secretaria do Estado e Meio Ambiente, superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. Curitiba, 11 - 93.
- HUNG, D.Q.; THIEMANN, W., 2002. *Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam*. Chemosphere 47, 357 – 367.

- JAGER, L.S.; ANDREWS, A.R.J., 1999. *Solvent Microextraction of Chlorinated Pesticides*. Chromatographia, 50(11/12), 733 – 738.
- LOPEZ-AVILA, V.; DODHIWALA, N.S.; BECKERT, W.F., 1990. *Supercritical Fluid Extraction and its Application to Environmental Analysis*. Journal Chromatographic Science, 28, 468 – 469.
- MARTIN-ESTEBAN, A.; FERNÁNDEZ, P.; CÁMARA, C., 1997. *Immunosorbents: A New Tool For Pesticide Sample handling in Environmental Analysis*. Fresenius J. Anal. Chem, 357, 927 – 933.
- MATSUSHITA, M., 1995. *Resíduos de pesticidas organoclorados em águas, sedimentos e macrófitas aquáticas Eichhornia crassipes da planície de inundação do alto Rio Paraná, Região de Porto Rico (PR)*. Maringá: UEM, 3 - 5.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA - portaria de n° 329/1985.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE – Portaria n° 1469/2002.
- NOWELL, L., 1999. *National Summary of Organochlorine Detection in Bed Sediment and tissues for the 1991. NAWQA. Study Units*. 1 - 4.
- ONUSKA, F.I. and TERRY, K.A., 2000. *Extraction of Pesticides from Sediments Using a Micro Wave Technique*. Chromatographia, 36, 191 - 194.
- O'HARA, P.B.; SANBORN, J.A., 1999. *Pesticides in Drinking Water: Project-Based Learning Within the Introductory Chemistry Curriculum*. Journal of Chemical Education, 76 (12), 1673 – 1677.
- PRADOS-ROSALES, R.C.; LUQUE GARCÍA, J.L.; LUQUE DE CASTRO, M.D., 2003. *Rapid analytical method for the determination of pesticide residues in sunflower seeds based on focused microwave-assisted Soxhlet extraction prior to gas chromatography–tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 993, 121 – 129.
- Resolução n° 20/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.
- ROBERTS, T. and HUTSON, D., 1999. *Metabolic Pathways of Agrochemicals – Part two – Insecticides and Fungicides*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 3 – 14.
- ROCHA, E.C.; PINI, G.F.; AUGUSTO, F.; VALENTE, A.L.P., 1997. *Modificação de um micro-extrator de vidro para pré - enriquecimento de traços de pesticidas organoclorados de água para análise por cromatografia gasosa*. Instituto de Química – UNICAMP - Campinas, 109 - 113.
- ROCHA, E.C.; FALLEIROS, P.; AUGUSTO, F.; VALENTE, A.L.P., 1998. *Modificação de um Micro-extrator de Vidro para Pré-Enriquecimento de Traços de Pesticidas Organoclorados de Água para Análise por Cromatografia Gasosa*. Química Nova, 21(1), 109-113.
- SACKMAUEROVÁ, M.; PAL'USOVÁ, O.; SZOKO-LAY, A., 1997. *Contribution to the Study of Drinking Water, Danube Water and Biocenose Contamination with Chlorinated Insecticides*. Water Research, 11, 551 – 556.
- SHEPPARD, H. H., 1951. *The chemistry and action of insecticides*. New York, Mc Graw Hill Book Company, 504.
- SILVA, F.C.; CARDEAL, Z.L.; CARVALHO, C.R., 1999. *Determinação de Pesticidas Organofosforados em Água Usando Microextração em Fase Sólida e CGAR-EM*. Química Nova, 22(2), 197 - 204.
- TANABE, S.; KANNAN, K.; TABUCANON, M.S.; SIRIWONG, C.; AMBE, Y.; TATSUKAWA, R., 1991. *Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Foodstuffs from Bangkok, Thailand*. Environ. Pollut., 72(3), 191 – 203.
- TURGUT, C., 2003. *The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Kuçuk Menderes River in Turkey, 2000–2002*. Environment International 29, 29 – 32.
- VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; MASSAROPPI, M.R.C.; AVACA, L.A., 1996. *Determinação de Pesticidas por Técnicas Eletroanalíticas*. Revista Técnico Científica, 6, 01-12.
- VINAS, P.; CAMPILLO, N.; LOPEZ-GARCÍA, I.; AGUINAGA, N.; HERNANDEZ-CORDOBA, M., 2002. *Determination of Pesticides in Waters by Capillary Gas Chromatography with Atomic Emission Detection*. Journal of Chromatography A, 978, 249 – 256.
- ZUIN, V.G., 1999. *Determination of pentachlorophenol and hexachlorobenzene in Natural Waters Affected by Industrial Chemical Residues*. Journal of the Brazilian Chemical Soc., Vol. 10, N° 1, 25 - 30.
- Residual Organochlorinated Agrochemical Contents in the Water of Chopim River and its Tributaries: Caldeiras River, Bandeira River and Lontras River in the County of Palmas-PR**
- ABSTRACT**
- Organochlorinated agrochemicals residues were monitored in the surface sediments of the following rivers: Chopim and its tributaries; Caldeiras, Bandeira and Lontras, all located in the city of Palmas-PR. The organochlorinated agrochemicals studied in the water samples were extracted with BAKERBOND SPE octadecyl C18 columns in a LICHROLUT. The extracts were analyzed by mass detector gas chromatography. Eight organochlorinated agrochemicals: BHC, aldrin, heptachlor-epoxide, chlordane, iso-chlordane, endrin, DDT and metoxichlor were found in the water samples. The Bandeira and Lontras rivers presented the lowest degree of contamination. In Caldeiras River, a major source of drinking water for the county, a concentration of aldrin three times over the permitted level

*was detected. BHC concentration was low compared to maximum values in the Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA Resolutions 20/86 for the water. DDT, aldrin, heptachlor-epoxide and the metoxiclor were found in water, only at a few spots, at higher concentrations, although chlordane and its isomers were recorded at low concentrations along the points studied.*

*Keywords: organochlorinated agrochemicals, Palmas-PR, residual amount.*