

Verificação dos Teores Residuais de Agroquímicos Organoclorados em Sedimentos de Superfície 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, foram extraídos a partir dos sedimentos de superfície usando um extrator SOXHLET. Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa. Oito agroquímicos organoclorados: BHC, aldrin, heptacloro-epóxido, clorodano, iso-clorodano, endrin, DDT e metóxicloro foram encontrados nas amostras de sedimentos de superfície. O BHC e o clorodano foram detectados em 80% das amostras. Altas concentrações de DDT, acima de 0,205 µg/L foram detectadas em vários pontos. O heptacloro-epóxido, o endrin e o metóxicloro aparecem com menor frequência. A presença de aldrin na amostra localizada acima da captação de água para fins de abastecimento da população de Palmas, representa um risco toxicológico grande.

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

INTRODUÇÃO

Agroquímicos organoclorados têm facilidade para acumular-se nos solos, nos sedimentos e na biota (Nowell, 1999). Muitos agroquímicos organoclorados não são biodegradáveis; é o caso do DDT que demora cerca 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 presença de agroquímicos organoclorados em sedimentos marinhos e fluviais tem sido pouco estudada (Müller et al., 1996). Entretanto, sabe-se que estes compostos podem estar presentes nestes compartimentos do meio ambiente devido às transformações naturais ou devido aos aportes antrópicos.

A determinação de agroquímicos organoclorados em sedimentos pode ser fonte vital de informações para avaliar a contaminação de origem antrópica nos meios aquáticos (Silva, 1996). Embora sua análise não conduza exatamente a uma avaliação precisa da toxicidade dos meios aquosos, ela pode permitir efetuar estudos comparativos das fontes de poluição (Förstner and Wittmann, 1983).

Rios, ambientes estuarinos e costeiros, são ecossistemas sob um importante stress contaminante desde que eles normalmente fazem parte de áreas de elevada atividade industrial (indústrias e portos) ou atividades livres (Wood, 1975, Bryan, 1976, Lacerda e Rezende, 1987, Long, 1992 e Queiroz et al., 1993). Agroquímicos provenientes de atividades agrícolas podem ser diretamente ou indiretamente descarregados no meio ambiente, podendo acumular-se em sedimentos. O efeito “memória” do sedimento pode depender de vários fatores tais como suas possibilidades de mobilização via processos biogeoquímicos (bioturbação, dissolução, difusão...).

Interações de agroquímicos como o lindane, o endrin, o endosulfan e o paraquat com a matéria orgânica, em especial com substâncias húmicas presentes em sedimentos tem sido estudada (Topp et al., 1995, Hesketh et al., 1996), mostrando a importância da matéria orgânica no transporte destes agroquímicos nos meios aquáticos.

No caso dos sedimentos, as técnicas mais utilizadas são a extração por soxhlet, seguido de um processo de limpeza (*clean up*) cujo objetivo é eliminar interferentes presentes na matriz a ser analisada. Para isso utilizam-se colunas preparadas com adsorventes (Polese et al., 1997, Sackmauerová et al., 1977, Kalayzic et al., 1999 e Penteado e Vaz, 2000). Os adsorventes mais utilizados são: alumina, sílica gel e o florissil.

A mistura de solventes orgânicos como hexano: acetona tem sido utilizada para promover a extração de agroquímicos organoclorados em sedimentos (Kalayzic et al., 1999). A técnica envolve uma mistura de hexano: acetona 2:1, agitação por 6 horas e a utilização de um banho ultra-som por um período de 1 hora para garantir uma boa extração. Com esta técnica, pode-se obter em torno de 99% de recuperação do extrato.

Um método rápido e barato para a extração de agroquímicos organoclorados a partir de águas de rio e sedimentos tem sido relatado (Jager and Andrews, 1999). Os agroquímicos organoclorados foram extraídos com o uso de uma técnica de micro extração. Nesta técnica, 2 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.

Procedimentos para secagem de sedimentos marinhos utilizando Na_2SO_4 seguido da extração dos agroquímicos organoclorados com uma mistura dos solventes hexano:benzeno 1:1, a utilização de um ultra-som para a extração e a realização de um *clean up* com florissil são relatados (Bergamaschi e Crepeau, 1999) como alternativas para a extração destas substâncias.

O uso da técnica de microondas 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). Neste procedimento, uma recuperação de 74% a 95% para os agroquímicos em menos de 10 minutos em comparação às 6 horas necessárias nas técnicas que envolvem o extrator soxhlet foi possível.

Inúmeros métodos instrumentais têm sido utilizados na determinação de agroquímicos, entre eles 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 nos sedimentos de superfície 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. Historicamente, é do conhecimento que na década de 70, inúmeros agroquímicos organoclorados como o hexaclorobenzeno (BHC), o aldrin e o diclorodifeniltricloroetano (DDT) foram largamente utilizados nas culturas de soja e de milho. 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, 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, diclorometano e os demais reagentes – alumina e 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 alumina foi ativada à temperatura de 450°C durante 6 horas, sendo aquecida a 130° durante 1 hora, antes da sua utilização.

O sulfato de sódio anidro foi aquecido a 130°C durante 4 horas e guardado em frasco pesa-filtro em um dessecador.

Os padrões dos agroquímicos organoclorados utilizados neste trabalho, foram adquiridos junto a ALDRICH, sendo empregados os seguintes padrões: χ - BHC (lindane), aldrin, heptacloro-epóxido, clorodano, isoclorodano, endrin, 4,4'-DDT e metóxicloro. Em cada pa-

drão, 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 a água MILLI – Q. 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.

A extração dos agroquímicos organoclorados nos sedimentos de superfície foi realizada com um extrator soxhlet, utilizando-se cartuchos de extração da MERCK.

Foi utilizado para a determinação dos teores dos agroquímicos organoclorados nas amostras de sedimentos de superfície, 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 sedimentos de superfície 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 e sedimentos de superfície.

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. 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 encontramos 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 a forte presença de culturas agrícolas.

As amostras de sedimentos de superfície 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

Amostras de Sedimentos de Superfície

As técnicas utilizadas para a coleta e preservação dos sedimentos de superfície são aquelas comumente encontradas na literatura (Standard Methods, 1998; Mudroch et al., 1996).

Os sedimentos de superfície foram coletados nos primeiros 100 mm por uma raspagem suave com uma espátula de polietileno previamente limpa. Os locais de coleta foram escolhidos como descrito anteriormente e as amostras foram retiradas das margens dos rios em estudo em locais de pouca presença humana ou animal.

Os sedimentos coletados (aproximadamente 1,0 kg) foram inicialmente limpos com a retirada de outros materiais como restos de vegetais e pedras maiores, acondicionados em embalagens de alumínio previamente limpas, selados e refrigerados no local da coleta. Após, foram colocados em freezer à – 18°C para evitar degradação microbiana ou uma oxidação até a sua utilização para os procedimentos de extração e análise.

Amostras de sedimento acondicionadas de acordo com os procedimentos citados acima, podem ser guardadas por vários meses sem perdas nas propriedades das espécies a serem determinadas.

Extração dos Agroquímicos Organoclorados

Uma porção dos sedimentos de superfície coletada foi seca ao ar durante 3 dias. Após uma limpeza preliminar para eliminar materiais estranhos, as amostras foram manuseadas para diminuir a presença de "torrões"; este procedimento foi realizado manualmente com o auxílio da espátula utilizada na coleta. Após, as amostras foram moídas em almofariz até obter-se um material peneirado que passe em peneira de malha 250 MESH.

O procedimento de extração dos agroquímicos organoclorados envolveu a pesagem de 25g da amostra moída, seguida do acondicionamento em um cartucho de extração, sendo colocado em um extrator soxhlet. Foi realizado um refluxo do material por 8 horas a 72°C, em presença de 100 mL de uma mistura dos solventes orgânicos, hexano:diclorometano na razão 1:1 (v/v).

Após o refluxo, foi realizada uma redução do volume dos solventes para 10 mL, utilizando um evaporador rotatório à temperatura de aproximadamente 50°C. O extrato obtido foi passado em uma coluna de alumina para limpeza, sendo novamente eluída, agora com 15 mL da mistura dos solventes hexano:diclorometano na razão 7:3

(v/v) com a finalidade de recuperar qualquer resíduo presente na coluna. O eluato obtido foi filtrado em sulfato de sódio anidro, tendo seu volume reduzido para 2 mL em um evaporador rotatório a uma temperatura de 50°C. O extrato obtido foi utilizado para análise em um cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massa. Este procedimento permite obter rendimentos de extração de aproximadamente 90% a 110% para agroquímicos organoclorados.

Durante o processo de extração dos agroquímicos organoclorados nos sedimentos de superfície em estudo, foi preparado um branco analítico, utilizando os mesmos 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 sedimentos de superfície 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% fenildimetilpolisiloxano/95% dimetilpolisiloxano) 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.)

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.

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

Princípio Ativo	Tempo de Ret. (min.)	Íons Caract.
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

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.

Tabela 2 - Caracterização dos íons de cada agroquímico organoclorado em estudo, utilizando o recurso do EM/EM.

Princ. Ativo	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

Resultados e Discussão

Os agroquímicos organoclorados determinados neste trabalho foram selecionados em função dos tipos de

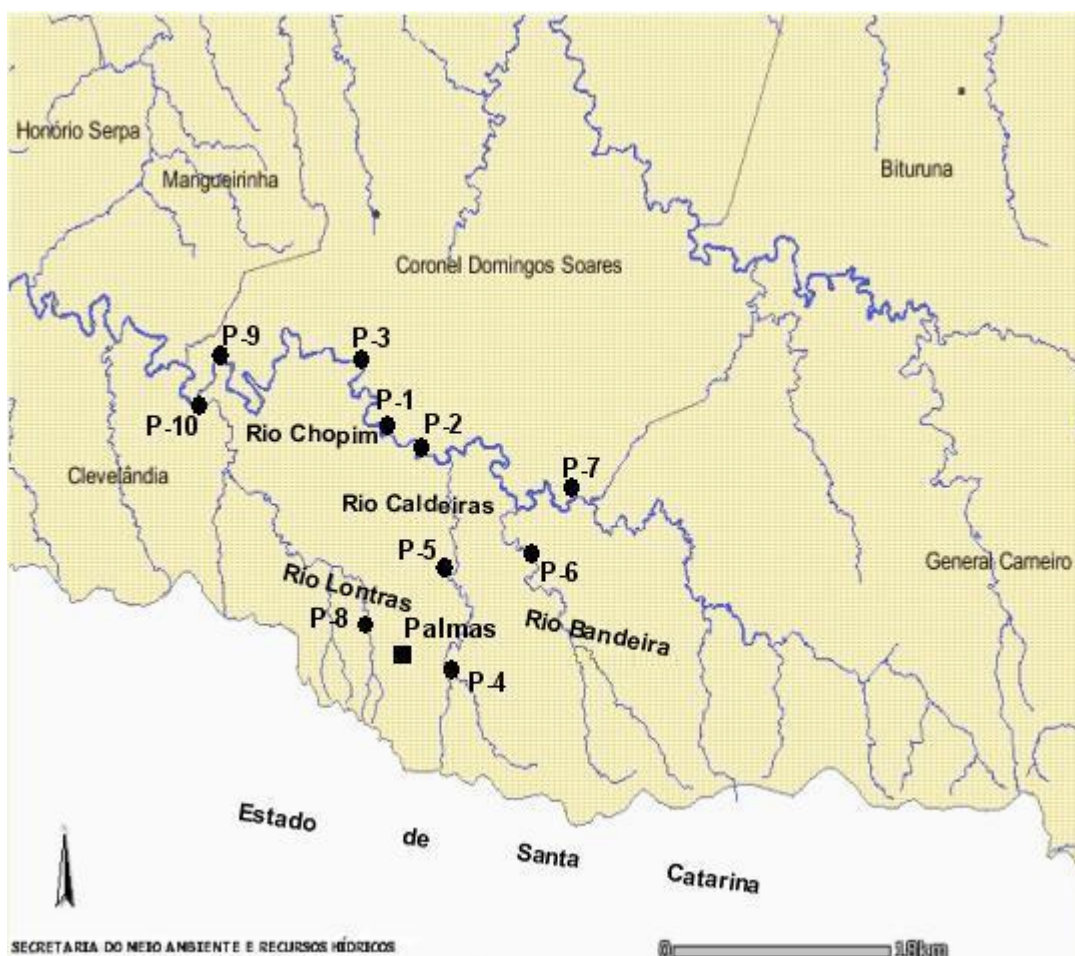


Figura 1 - Localização dos pontos de coleta das amostras no rio Chopim, Caldeiras, Bandeira e Lontras no Município de Palmas – Paraná

culturas agrícolas existentes na região em estudo. Foram determinados a presença e os teores dos agroquímicos organoclorados γ -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, apresenta-se a Figura 2 para o clorodano. O resultado obtido para o clorodano e demais agroquímicos estudados indicam que as curvas de calibração são representativas para comparação com os valores encontrados nas amostras de sedimentos de superfície.

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 mos-

tra o cromatograma do solvente diclorometano; o pico apresentado é o do solvente em questão.

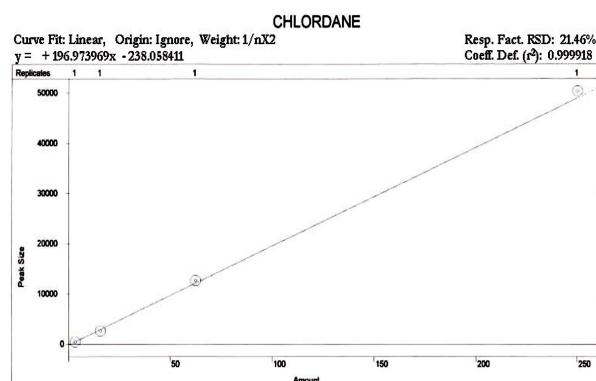


Figura 2 - Curva de calibração para o agroquímico organoclorado clorodano, obtida com o método CGAR-EM.

Os brancos analíticos preparados para análise dos agroquímicos organoclorados nas amostras de sedimento de superfície, não apresentaram quaisquer indícios de contaminação com relação aos compostos estudados. A Figura 4 mostra o cromatograma de um dos brancos analíticos preparado. Observa-se somente o pico do solvente diclorometano neste cromatograma.

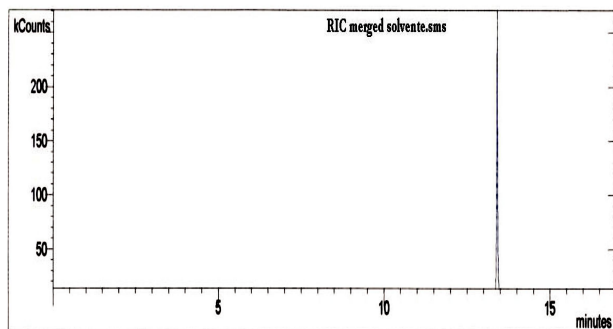


Figura 3 - Cromatograma obtido com CGAR-EM para o solvente diclorometano.

As amostras de sedimentos de superfície 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, uma vegetação abundante no entorno da área foi observado.

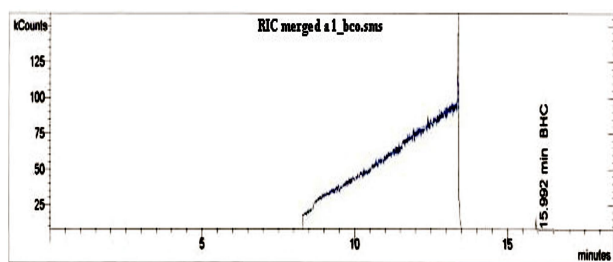


Figura 4 – Cromatograma obtido com o método CGAR-EM para o branco analítico.

Agroquímicos Organoclorados nos Sedimentos de Superfície

As concentrações dos agroquímicos organoclorados encontrados nas amostras de sedimentos de superfície coletadas nos rios Caldeiras, Bandeira, Lontras e Chopim, na região do Município de Palmas no Paraná, estão sumariadas na Tabela 3. Os resultados das análises nos sedimentos de superfície sugerem que estes compostos devido as suas propriedades físicas e químicas podem acumular e adsorver sobre as partículas sólidas.

Nos 10 pontos em estudo, considerando os oitos (8) agroquímicos organoclorados encontrados, foram verificados resultados positivos em todos os pontos, totalizando 32 resultados positivos em um universo de 80 possíveis, o que representa 40% do total. Este percentual representa um valor alto embora tenhamos que considerar, que os sedimentos pelo “efeito memória”, tem maior capacidade de reter substâncias desta natureza do que a coluna d’água.

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 são desenvolvidas. Neste ponto, foram encontrados resultados positivos em relação aos agroquímicos organoclorados heptacloro – 1,027 µg/L, BHC – 0,110 µg/L e clorodano – 0,141 µg/L. Não foram encontrados parâmetros de comparação para agroquímicos organoclorados em sedimentos na literatura mas podemos considerar as concentrações obtidas como sendo elevadas uma vez que entre outras coisas, podem contribuir para a entrada destas na coluna d’água.

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 são desenvolvidas. Neste ponto, foram encontrados resultados positivos em relação aos agroquímicos organoclorados heptacloro – 1,027 µg/L, BHC – 0,110 µg/L e clorodano – 0,141 µg/L. Não foram encontrados parâmetros de comparação para agroquímicos organoclorados em sedimentos na literatura mas podemos considerar as concentrações obtidas como sendo elevadas uma vez que entre outras coisas, podem contribuir para a entrada destas na coluna d’água.

O heptacloro apresenta poder residual curto por ser bastante volátil, é estável ao calor, luz, umidade e ar. Sua ação agroquímica é 4 a 5 vezes mais forte do que a do clorodano. Nos animais e nos seres humanos, é tido como de alta toxicidade aguda oral. Muito utilizado no cultivo de arroz, milho, cana, banana, essências florestais e aplicações localizadas no controle de cupins, besouro cinzento-preto, besouro da banana e formigas. Foi proibida sua utilização em 1985 depois de já ter sido proibida em outros países devido a sua capacidade de bioacumulação nos tecidos gordurosos. É cancerígeno, produz efeitos sobre o meio ambiente, riscos toxicológicos indevidos, degradação em metabólicos mais perigosos e resíduos prolongados. A presença deste agroquímico organoclorado nos sedimentos em concentração elevada, é uma indicação de que o mesmo foi intensamente utilizado, ficando retido no sedimento. A ausência deste agroquímico na coluna d’água (Silva, Toniai, 2003) confirma o “efeito memória” do sedimento.

A presença do BHC e do clorodano neste ponto, em concentrações mais baixas, embora não tenha sido detectada na amostra de água coletada (Silva, Toniai, 2003), indica uma contaminação proveniente da utilização destas substâncias também em um passado recente.

O ponto P-2, localizado também no rio Chopim, apresentou resultados positivos para o BHC - 0,111 µg/L, clorodano - 0,089 µg/L e DDT - 0,246 µg/L. neste ponto destacam-se as concentrações elevadas do BHC e em especial a presença do DDT, considerado o mais tóxico entre eles. As presenças do BHC e do clorodano mostram uma tendência já observada nas amostras de água (Silva, Toniai,

2003), ou seja; uma utilização dos mesmos em toda a região amostrada. O DDT é mais persistente e sua liberação para a coluna d'água é mais difícil. Por outro lado, os dois outros agroquímicos organoclorados encontrados são mais facilmente liberados para a coluna d'água.

O ponto P-3, apresentou teores de BHC – 0,071 µg/L, clorodano – 0,202 µg/L e DDT – 0,608 µg/L. Neste ponto, observamos um aumento na concentração do clorodano e do DDT o que pode significar a presença de culturas agrícolas próximas a este ponto que utilizaram estes agroquímicos em um passado recente. Uma vez que foram encontrados baixos teores de clorodano e BHC nas amostras de água coletadas (Silva, Tonial, 2003), sugere-se que estes agroquímicos foram liberados dos sedimentos via interações físico-químicas e microbiológicas.

Na seqüência das amostras coletadas no rio Chopim, os pontos P-7, apresentando teores de BHC – 0,103 µg/L, clorodano – 0,161 µg/L e DDT – 0,217 µg/L; o ponto P-9, com a presença de clorodano – 1,472 µg/L, iso-clorodano – 1,567 µg/L e DDT – 0,431 µg/L foram detectados. Finalmente o ponto P-10, apresentando teores de DDT – 0,229 µg/L, clorodano – 0,182 µg/L e aldrin – 0,120 µg/L foram encontrados.

No ponto P-7, os teores encontrados para o BHC e para o clorodano, parecem confirmar a presença destes na coluna d'água (Silva, Tonial, 2003). O DDT tem sido encontrado nos sedimentos de superfície ao longo dos pontos analisados neste trabalho, sendo que na coluna d'água foi encontrado em concentrações mais elevadas como já mostrado anteriormente.

No ponto P-9 detectou-se a presença dos organoclorados clorodano, seu isômero e o DDT em concentrações importantes. As concentrações observadas no ponto P-9 são as mais elevadas sendo que no ponto P-10, foi observado ainda a presença do aldrin.

O rio Chopim em toda a sua extensão apresentou concentrações elevadas de BHC, clorodano e DDT nos sedimentos de superfície. Com exceção do DDT, a mesma tendência foi observada nas amostras de água analisadas (Silva, Tonial, 2003). Com estes resultados, sugerimos que estas duas substâncias podem ter sido intensamente utilizadas nesta região e provavelmente ainda estão sendo utilizadas. A presença do DDT nos sedimentos de superfície parece indicar sua utilização em um passado recente.

No rio Caldeiras, foram realizadas análises de sedimentos de superfície em dois pontos; o ponto P-4 e o ponto P-5 que apresentaram resultados positivos para BHC – 0,039 µg/L DDT – 0,205 µg/L e aldrin – 0,495 µg/L no ponto P-4 e BHC – 0,861 µg/L, clorodano – 0,626 µg/L, DDT – 1,022 µg/L e iso-clorodano – 0,717 µg/L no ponto P-5. Agroquímicos organoclorados nos sedimentos de superfície, em especial o DDT e o aldrin em concentrações elevadas, mostram um elevado grau de contaminação. A presença do aldrin também foi observada

na amostra de água coletada no ponto P-4 (Silva, Tonial, 2003).

Como já discutido anteriormente, este rio é utilizado como fonte de captação de água para fins de consumo pela população de Palmas. A presença destas substâncias em concentrações elevadas, mesmo nos sedimentos, mostra um grau de contaminação apreciável.

O ponto P-6, coletado junto ao rio Bandeiras, apresentou resultados positivos para os agroquímicos organoclorados BHC – 0,061 µg/L e metóxicloro – 0,507 µg/L. Estes resultados indicam a tendência já observada nas análises de água (Silva, Tonial, 2003).

O ponto de coleta P-8, localizado no rio Lontras, produziu cinco resultados positivos, apresentando os agroquímicos organoclorados clorodano, com um teor de 0,232 µg/L, o BHC com 0,063 µg/L, o endrin com 0,147 µg/L, o DDT com 0,296 µg/L e finalmente o iso-clorodano com 0,019 µg/L.

O endrin é utilizado na agricultura do algodão, soja e milho. Apresenta riscos toxicológicos, efeitos sobre a fauna silvestre e o meio ambiente em geral, morte de predadores naturais e efeitos cancerígenos e teratogênicos.

Em geral, nos sedimentos de superfície analisados, foram detectadas com maiores freqüências, concentrações mais elevadas das espécies químicas em estudo quando comparados com amostras de água. Os agroquímicos organoclorados que aparecem com menor freqüência são o heptacloro, que só aparece no ponto P-1 com uma alta concentração de 1,027 µg/L, o endrin que só se faz presente no ponto P-8 com concentração de 0,147 µg/L e o metóxicloro que só foi encontrado no ponto P-6 mas também em alta concentração.

O BHC aparece em 80% das amostras de sedimento de superfície, apresentando valor mínimo de 0,039 µg/L no ponto P-4 e o máximo encontrado foi no ponto P-5 com uma elevada concentração de 0,861 µg/L.

O clorodano foi também encontrado em 80% dos pontos selecionados, apresentando valor mínimo de 0,089 µg/L no ponto P-2 e valor máximo, considerado bastante elevado no ponto P-9 com valor de 1,472 µg/L.

O DDT só não aparece nos pontos P-1 e P-6, apresentando um mínimo no ponto P-4 com uma concentração de 0,205 µg/L e um máximo no ponto P-5 com uma concentração de 1,022 µg/L.

Todos os pontos de coleta analisados apresentaram concentrações de agroquímicos organoclorados elevadas nos sedimentos de superfície. O ponto P-8 no rio Lontras foi o que apresentou uma maior variedade; cinco (5) agroquímicos enquanto o ponto P-6 foi o que apresentou a menor variedade; dois (2) agroquímicos. A presença destes agroquímicos organoclorados nos sedimentos de superfície pode ser resultado de anos de utilização nas culturas agrícolas próximas.

Tabela 3 - Teores dos agroquímicos organoclorados encontrados nos sedimentos de superfície 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 - Paraná. Os valores estão expressos em µg/L (ppb) de sedimento seco.

	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	1,027	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BHC	0,110	0,111	0,071	0,103	-	-	0,039	0,861	0,061	0,063
Clorodano	0,141	0,089	0,202	0,161	1,472	0,182	-	0,626	-	0,232
Endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,147
DDT	-	0,246	0,608	0,217	0,431	0,229	0,205	1,022	-	0,296
Clorodano (iso)	-	-	-	-	1,567	-	-	0,717	-	0,019
Aldrin	-	-	-	-	-	0,120	0,495	-	-	-
Metóxicloro	-	-	-	-	-	-	-	-	0,507	-

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

Na análise dos sedimentos de superfície dos rios, nos 10 pontos em estudo, considerando os oitos (8) agroquímicos organoclorados encontrados, foram verificados resultados positivos em todos os pontos, totalizando 32 resultados positivos em um universo de 80 possíveis o que representa 40% do total. Este percentual representa um valor alto quando comparado aos encontrados para as análises nas águas embora seja necessário considerar, que os sedimentos pelo “efeito memória”, tem maior capacidade de reter substâncias desta natureza do que a coluna d’água.

Foram encontrados em praticamente todos os pontos, os agroquímicos organoclorados BHC, clorodano e DDT. As concentrações de DDT nestes pontos apresentaram valores elevados. Comparando com os valores encontrados na coluna d’água, podemos concluir que com exceção do ponto P-7, estes resultados podem ser uma consequência da utilização desta substância em um passado recente.

Os agroquímicos organoclorados que aparecem com menor frequência são o heptacloro, que só aparece no ponto P-1 com uma concentração de 1,027 µg/L, o endrin que só se faz presente no ponto P-8 com concentração de 0,147 µg/L e o metoxicloro que só foi encontrado no ponto P-6 com concentração equivalente à 0,507 µg/L.

O BHC aparece em 80% das amostras de sedimento de superfície, apresentando valor mínimo de 0,039 µg/L no ponto P-4 e o máximo encontrado foi no ponto P-5 com uma elevada concentração de 0,861 µg/L.

O clorodano foi encontrado em 80% dos pontos selecionados, apresentando valor mínimo de 0,089 µg/L no ponto P-2 e valor máximo, considerado bastante elevado no ponto P-9 com valor de 1,472 µg/L.

O DDT só não aparece nos pontos P-1 e P-6, apresentando um mínimo no ponto P-4 com uma elevada concentração de 0,205 µg/L e um máximo no ponto P-5 com uma concentração de 1,022 µg/L.

Todos os pontos de coleta analisados apresentaram concentrações de agroquímicos organoclorados elevadas nos sedimentos de superfície. O ponto P-8, no rio Lontras foi o que apresentou uma maior variedade: cinco (5) agroquímicos enquanto o ponto P-6 foi o que apresentou a menor variedade; dois (2) agroquímicos. A presença destes agroquímicos organoclorados nos sedimentos de superfície é um resultado de anos de utilização nas culturas agrícolas próximas.

A presença de aldrin no ponto P-4, localizado acima da captação de água para fins de abastecimento da população de Palmas, representa um risco toxicológico

grande, pois o valor encontrado tanto na amostra de água quanto no sedimento são elevados e devem ser provenientes da sua aplicação como formicida em plantações de eucaliptos localizadas nas proximidades.

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.
- BARCELÓ, D., 1991. *Occurrence handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment*. Analyst 116, 681.
- BERGAMASCHI, B.A. e CREPEAU, K.L., 1999. *Pesticides Associated with Suspended Sediments in the San Francisco Bay Estuary, California*. U.S. geological Survey Open File Report, 97 – 24.
- BRYAN, G.W., 1976. *Heavy metal contamination in the sea*. In: Marine Pollution. Johnston, R. (eds.). London, Academic press, 185 - 302.
- 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.
- FÖRSTNER, U. and WITTMANN, G.T.W., 1983. In: *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Spring – Verlag (eds.), 6 – 7.
- 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.
- HESKETH, N.; JONES, M.N.; TIPPING, E., 1996. *The Interaction of some pesticides and Herbicides with Humic Substances*. Analytica Chimica Acta, 327, 191 – 201.
- JAGER, L.S.; ANDREWS, A.R.J., 1999. *Solvent Microextraction of Chlorinated Pesticides*. Chromatographia, 50(11/12), 733 – 738.
- KALAJZIC, T.; BIANCHI, M.; MUNTAU, H.; KETTRUP, A., 1999. *Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Sediments of na Italian Drinking Water Reservoir*. Chemosphere, 36(7): 1615 - 1625.
- LACERDA, L.D. & REZENDE, C.E., 1987. *Simp. Ecosist. Costa sul e sudeste Brasil: síntese dos conhecimentos*. Publ. ACIESP, São Paulo, 123 - 131.
- LONG, E.R., 1992. *Ranges in chemical concentrations in sediments associated with adverse biological effects*. Mar. Pollution Bull., 24(1): 38 - 45.
- 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.
- MUDROCH, A.; AZCUE, J.M.; MUDROCH, P., 1996. *Manual of Physico-Chemical Analysis of Aquatic Sediments*. Lewis Publishers, Boca Raton, 7 - 9.
- MÜLLER, G.; NKUSI, G. and SCHOLER, H.F., 1996. *Natural Organohalogenes in Sediments*. J. Prakt. Chem., 338, 23 - 29.
- 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.
- PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M., 2000. *O Legado das Bifenilas Policloradas (PCBs)*. Química Nova, 24, (3), 390 – 398.
- 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.
- POLESE, L.; RIBEIRO, M.L.; TOLEDO, F.R.C. e SOUZA CAMPOS, J.T., 1997. *Methods for Determination of Hexachlorobenzene and Pentachlorophenol in Soil Samples*. Talanta 46, 915 - 920.
- QUEIROZ, R.U.; STADLER, E.; SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E.J. & Hass, P., 1993. *Proc. VIII Symp. Coastal and Ocean. Manag.*, 3. 3326 - 3333.
- 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.
- SACKMAUEROVÁ, M.; PAL'USOVÁ, O.; SZOKOLAY, A., 1997. *Contribution to the Study of Drinking Water, Danube Water and Biocenose Contamination cith Chlorinated Insecticides*. Water Research, 11, 551 – 556.
- SILVA, M.R., 1996. *Estudos Potenciométricos e Fluorimétricos dos Equilíbrios Ácido-Básicos e da Complexação de Me-*

tais com o OBISDIEN e as Substâncias Húmicas. Contaminação pelos Metais em Sedimentos da Ilha de Santa Catarina (Brasil). Tese de doutorado obtida na Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. p. 12, 14.

- SILVA, M.R.; TONIAL, I.B., 2003. *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.* Revista da Associação Brasileira de Recursos Hídricos. Submetido
- 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.
- TOPP, E; GUTZMAN. D.W.; BOURGOIN, B.; MILLETTE, J.M.; GAMBLE, D.S, 1995. Environ. Toxicol. Chem., 14, 743.
- 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.
- WOOD, J.M., 1975. *Biological cycles for elements in the environment.* Naturwissenschaften, 62, 357 - 364.

Residual Organochlorinated Agrochemical Contents in Surface Sediments 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 were extracted from the surface sediment samples using a SOXHLET extractor. The extracts were analyzed by mass detector gas chromatography. Eight organochlorinated agrochemicals: BHC, aldrin, heptachlor-epoxide, chlordan, iso-chlordane, endrin, DDT and metoxichlor were found in the surface sediments. BHC and chlordan were detected in 80% of the samples. High concentrations of DDT over 0.205 µg/L were found at several sites. Heptachlor-epoxide, endrin and metoxichlor were the less common agrochemicals recorded. The presence of aldrin at a sample site, located upstream from the intake for the water supply of the Palmas population presents a major toxicological risk.

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