

MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E ÁGUA POTÁVEL NA REGIÃO DE BAURU

Sandra Regina Rissato¹

Marcelo Libâneo²

Natália Araújo Silva de Melo²

Giselda Passos Giafferis³

¹Universidade Estadual
Paulista (UNESP) –
Departamento de
Química

²Universidade Federal
de Minas Gerais
(UFMG) – Departa-
mento de Engenharia
Hidráulica e Recursos
Hídricos, Belo Hori-
zonte (MG), Brasil

³Prefeitura Municipal –
Departamento de Água
e Esgoto (DAE) –
Divisão de Produção
e Reservação –
Bauru – SP

RISSATO, Sandra Regina et al. Monitoramento de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras ambientais e água potável na região de Bauru. *Salusvita*, Bauru, v. 23, n. 1, p. 25-35, 2004.

RESUMO

Este trabalho apresenta um monitoramento de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras de água e solo na região de Bauru, no período de 1997 a 2002, podendo, o mesmo protocolo, ser aplicado a outras regiões. As amostras estudadas foram coletadas em áreas agrícolas, buscando-se eleger micro-regiões com culturas representativas da área estudada, com situação geográfica e geoquímica típicas. Os resultados obtidos apontam para uma diminuição da concentração dos compostos alvo, quando avaliados após a estação de tratamento de águas, o que se deve especialmente a capacidade de adsorção dos mesmos na superfície de partículas em suspensão e/ou adsorção na argila utilizada, no sistema de filtro, durante o processo de tratamento da água distribuída a população.

Recebido em: 17/10/2003
Aceito em: 20/03/2004

PALAVRAS-CHAVE: pesticidas organoclorados; solo; água

INTRODUÇÃO

Embora os pesticidas sejam responsáveis por um considerável aumento da produção agrícola, os seus efeitos nocivos são também de grande monta. Segundo dados publicados, as evidências indicam que centenas de milhões de pessoas, englobando agricultores e consumidores de produtos agropastoris, estão expostos a perigosos níveis de pesticidas. Embora os principais utilizadores sejam os EUA, a Europa Ocidental e o Japão, cerca de metade da produção, em peso, é usada pelos países em desenvolvimento que, muitas vezes, aplicam em suas culturas pesticidas organoclorados, mais perigosos e já banidos dos países mais avançados (EPA, 2000). No Brasil, BHC e DDT foram extensivamente utilizados em campanhas de combate aos mosquitos e outros insetos transmissores de doenças, como a malária e a doença de Chagas, por volta do início da década de 80, sendo que seu uso foi limitado pela Portaria 329 de 02/09/85, permitindo sua utilização somente no controle a formigas (Aldrin) e em campanhas de saúde pública (DDT e BHC).

O problema de intoxicações por defensivos agrícolas preocupa, especialmente pelo fato de que essas intoxicações acontecem pela ingestão gradativa destes produtos, que contaminam a água, o solo e uma variedade de alimentos (CALDAS et al., 2000).

Os pesticidas organoclorados são relativamente inertes e sua alta estabilidade está relacionada a ligações carbono-cloro. Estes compostos são muito estudados devido à sua alta toxicidade, baixa biodegradabilidade e biossolubilidade em tecido lipídico (EDWARDS, 1993). Alguns destes compostos podem persistir por 15 a 20 anos no solo e parte destes, serem arrastados pelas chuvas (por lixiviação) para o interior dos cursos da água, que também recebe estes compostos através de efluentes industriais e de esgotos, de sedimentos, da atmosfera e por contaminação direta durante a aplicação. Assim, tanto as águas de mananciais de rios e represas que abastecem as populações, quanto os peixes que se alimentam de materiais retirados do fundo desses locais apresentam concentração de agrotóxicos, mesmo anos após a cessação da aplicação destes em regiões vizinhas (SALTZMAN, 1986).

O emprego de pesticidas organoclorados nas últimas décadas tem produzido uma acumulação de resíduos tóxicos em vários ecossistemas em todo mundo. Os resíduos de pesticidas organoclorados têm se tornado parte intrínseca dos ciclos biológicos, geológicos e químicos da Terra e têm sido detectados no ar, água, solo, plantas, invertebrados marinhos e mesmo na neve e em pingüins da Antártica, onde eles não têm sido empregados (LUKE et al., 1989).

RISSATO, Sandra Regina et al.
Monitoramento de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras ambientais e água potável na região de Bauru. *Salusvita*, Bauru, v. 23, n. 1, p. 25-35, 2004.

Com relação aos compostos organoclorados analisados neste trabalho, estão definidos na TABELA 1 os índices de toxicidade aguda oral para cada composto e dose diária aceitável pelo homem (DDA) – entendida como a dose de produto que pode ser ingerida diariamente pelo homem sem causar danos à saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

TABELA 1 – Toxicidade aguda oral (para ratos) e doses diárias aceitáveis (DDA) dos compostos organoclorados analisados.

Pesticidas	DL50 aguda oral (mg/kg)	DDA máxima (mg/kg)
BHC	800-1000	–
Dieldrin	89	0,0001
Endosulfan	110	–
Aldrin	67	0,0001
Heptacloro	90	0,0005
DDT	250	0,01

A persistência no solo está relacionada com forças de sorção, dinâmica de fluxo de água, transporte de soluto e sua taxa de degradação, pois quando o pesticida chega ao solo, ocorre uma partição entre três fases do solo, ou seja, entre as partículas sólidas, solução e gases (GRUZDYEV, 1983). Características da água como pH, temperatura, profundidade, concentração de partículas suspensas e de outras substâncias químicas dissolvidas implicam necessariamente diferentes destinos dos pesticidas (EDWARDS, 1993).

A tecnologia convencional de tratamento usualmente não é efetiva na remoção de pesticidas organoclorados, havendo registros de concentrações praticamente equânimes nas águas bruta e tratada (EPA, 1992). No contexto de otimizar a remoção destes pesticidas, descortina-se, predominantemente, o emprego de carvão ativado, granular ou em pó, como adsorvente. Adicionalmente, tais pesticidas podem também ser adsorvidos por alguns tipos de argilas, removidas, por sua vez, por sedimentação/flotação e filtração (MILTNER et al., 1989; PIRBAZARI, et al. 2002).

O presente trabalho apresenta a avaliação de pesticidas organoclorados em amostras de água bruta, água potável e solo, as quais

foram coletadas em micro-regiões com culturas representativas da área estudada (região de Bauru-SP). Os estudos foram realizados a partir do efluente de uma estação de médio porte, que potabilizava vazão média de 600 L/s, dotada de tecnologia convencional de tratamento, sem o emprego de carvão ativado.

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAS:

As análises de pesticidas que constam neste trabalho referem-se à determinação de BHC, dieldrin, endosulfan, aldrin, heptacloro e DDT realizadas nas águas bruta, tratada e no solo. A amostragem foi iniciada no verão de 1997 e estendeu-se até o verão de 2002. As coletas ocorreram em três períodos: outubro a dezembro, janeiro a março e abril a junho. As amostras de água bruta foram coletadas às margens do curso d'água e as de água tratada a uma distância aproximada de até 1 km da unidade de tratamento. Todas as coletas foram realizadas em quintuplicata, a fim de calcular a precisão do método pelo desvio padrão relativo.

REAGENTES:

Todos os solventes utilizados foram Mallinkrodt (Merck) grau pesticida.

As soluções estoque foram preparadas a partir dos padrões de referência certificados (pureza 98 % todos Chem Service Inc.) dissolvidos em n-hexano e acetona na concentração de 1 mg/L e as soluções de trabalho foram obtidas a partir da diluição da solução estoque para as amostras fortificadas.

Para concentrar as amostras, adotou-se a extração em fase sólida com octadecil (C-18) em colunas de 500 mg (J. T. Baker).

COLETA DAS AMOSTRAS:

Águas de Mananciais

As amostras dos rios Batalha e Bauru foram coletadas duas vezes por semana em média. Todas as amostras foram filtradas em filtro de fibra de vidro de 1 µm para remoção de material particulado e colóides, utilizando-se para esta finalidade uma bomba peristáltica.

Em cada ponto, as amostras foram coletadas conectando-se um recipiente de vidro âmbar de 1L a uma camisa de metal com haste, usada para auxiliar no mergulho, e preenchimento do recipiente. A coleta foi realizada mergulhando-se o recipiente abaixo da

RISSATO, Sandra Regina et al. Monitoramento de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras ambientais e água potável na região de Bauru. *Salusvita*, Bauru, v. 23, n. 1, p. 25-35, 2004.

superfície da água (cerca de 1 m). Após a coleta, a camisa de metal foi retirada e os frascos vedados, resfriados com gelo em isopor para transporte até o laboratório. Os frascos contendo as amostras foram devidamente resfriados a 4 °C, onde permaneceram até o momento da extração.

Para cada período foi designado um “local de fortificação” para amostragens, em que quatro amostras extras foram coletadas em frascos de vidro âmbar e resfriadas e acondicionadas de acordo com os procedimentos anteriormente descritos. Estas amostras foram fortificadas pipetando-se alíquotas das soluções contendo os seis pesticidas estudados em três diferentes níveis de concentração: 0,1, 0,5 and 1,0 µg/L. Amostras fortificadas e amostras testemunha foram incluídas e extraídas em cada etapa para certificação da integridade dos dados obtidos.

Água Potável

As amostras de água potável foram coletadas, em média, duas vezes por semana, em frascos de vidro âmbar de 1 L. Os frascos de vidro foram vedados e resfriados temporariamente com gelo para o transporte até o laboratório, onde permaneceram a 4 °C até o momento da extração.

A fortificação foi realizada utilizando-se água purificada Milli-Q com os pesticidas estudados em diferentes níveis de fortificação: 0,1, 0,5 e 1,0 µg/L e as amostras obtidas foram, em seguida, submetidas aos processos de extração.

Solo

As amostras de solo foram coletadas duas vezes por semana, em média. A coleta foi realizada em solos de plantações de cana de açúcar em regiões próximas aos rios Batalha e Bauru, através da escavação de um orifício de 30 cm x 10 cm, com o auxílio de um trado, e estocadas em freezer a – 18 °C até o momento da extração.

As amostras foram secas a 30 °C. Fragmentos e pedras visíveis foram retirados e em seguida, as amostras foram trituradas mecanicamente, peneiradas em peneira de 60 mesh para garantir a homogeneidade da amostra e facilitar o processo de extração.

Amostras testemunha foram obtidas pela extração de 50 g de solo devidamente triturado e peneirado com vários solventes consecutivamente: acetonitrila, n-hexano e acetona. A amostra de solo obtida foi seca a 50 °C e mantida em dessecador até o momento da extração. Análises cromatográficas obtidas mostraram as amostras testemunhas livres de resíduos de pesticidas organoclorados ou qualquer outro interferente.

As amostras testemunha de solo (cerca de 10 g) foram então fortificadas com 1 mL da mistura dos pesticidas organoclorados em três diferentes níveis de concentração: 0,1, 0,5 e 1,0 µg/L. O solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio à temperatura ambiente e as amostras, submetidas ao processo de extração.

EXTRAÇÃO:

Amostras de água

A concentração e purificação das amostras de água foram realizadas por Extração em Fase Sólida (SPE), com cartuchos SPE-C-18 como adsorvente e sistema a vácuo Supelco Visiprep. Cinco amostras de água foram extraídas pelo adicionando 1000 mL de amostra de água aos cartuchos e eluindo os mesmos com 5 mL de acetato de etila e 5 mL de diclorometano (sob vácuo). As alíquotas finais foram combinadas (10 mL de eluente), concentradas por fluxo de N₂ à secura e seu volume ajustado com 1 mL de n-hexano, sendo em seguida submetido à análise por Cromatografia a Gás (HRGC/ECD).

Os procedimentos de preparação e extração intensificaram em 100 vezes a concentração do analito.

Amostras de Solo

Dez gramas de amostra de solo (após a secagem, trituração e peneiramento) foram extraídas com 100 mL de n-hexano, com agitação constante por 30 minutos. Em seguida, a suspensão foi centrifugada por 20 minutos e a camada líquida filtrada em filtro de membrana de vidro (0.22 µm), sendo que as operações de agitação e filtração foram repetidas.

Os extratos combinados foram concentrados à secura em rotaevaporador sob vácuo a temperatura de 45 °C. O resíduo foi solubilizado em 1 mL de n-hexano para análise por HRGC/ECD. Os processos de fortificação foram realizados em quintuplicata para cada nível em conjunto com uma testemunha sendo extraídos e analisados para avaliação da precisão (desvio padrão relativo) como também o controle de possíveis interferentes provenientes do processo analítico.

Análise

Os extratos obtidos foram então submetidos a análise por HRGC em um Cromatógrafo a Gás HP 5890 Series II, equipado com um detector de captura de elétrons (ECD – ⁶³Ni) a 300 °C, usando H₂ como gás de arraste (ū 38 cm/s) e fluxo de “make-up” N₂ 66 mL/min. A coluna utilizada foi uma LM-5 (5% fenildimetilpolisilo-

RISSATO, Sandra Regina et al. Monitoramento de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras ambientais e água potável na região de Bauru. *Salusvita*, Bauru, v. 23, n. 1, p. 25-35, 2004.

xano) de 30 m x 0.25 mm com filme na espessura de 0.35 mm. A temperatura do forno foi de 80 °C (12 min.) até 300 °C (5 min.) a 8 °C/min. Todas as amostras foram injetadas no modo split (1 : 15) a 250 °C.

RESULTADOS

Na TABELA 2 estão apresentados as concentrações máximas permissíveis dos pesticidas organoclorados avaliados para água de consumo humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000) e para águas doces destinadas ao abastecimento público (CONAMA, 1986). Os resultados das análises estão apresentados nos gráficos das FIGURAS 1 e 2.

TABELA 2 – Concentrações máximas dos pesticidas avaliados segundo Conama e valores máximos permissíveis (VMP) dos pesticidas avaliados para águas de consumo.

Pesticidas (µg/L)	VMP (µg/L)	Classe 2	Classe 3
BHC	2,00	0,02	3,00
Dieldrin	0,03	0,005	0,03
Endosulfan	20,00	0,056	150,00
Aldrin	0,03	0,01	0,03
Heptacoloro	0,03	0,01	0,10
DDT	2,00	0,002	1,00

Na TABELA 3 estão apresentados os coeficientes de correlação entre as concentrações dos pesticidas na água bruta e na água tratada, como também a correlação entre a concentração dos pesticidas na água bruta e no solo.

DISCUSSÃO

Observa-se, na FIGURA 1, que os teores de pesticidas na água bruta situam-se sempre acima do limite da Classe 2, sendo frequentemente superiores aos limites da Classe 3. Vale destacar que

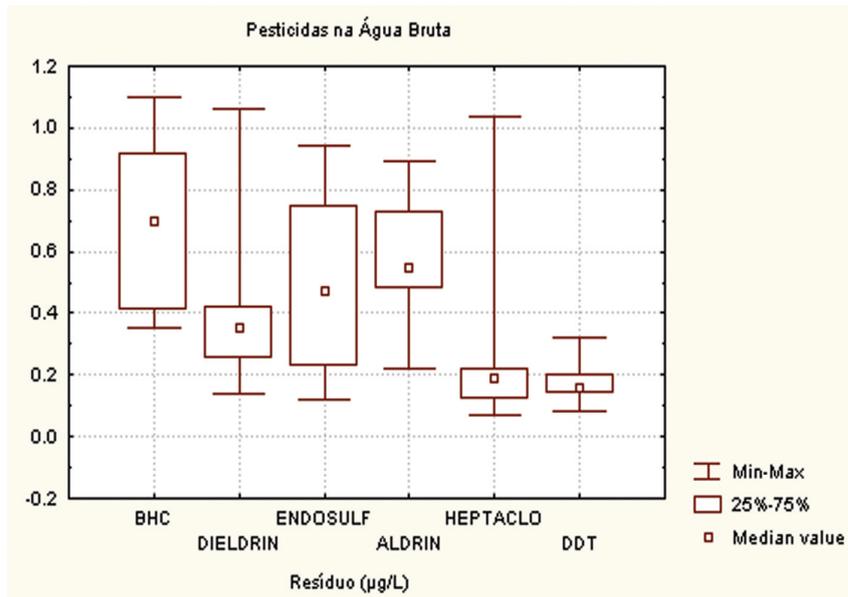


FIGURA 1 – Mediana e distribuição das concentrações de pesticidas organoclorados na água bruta durante período amostrado.

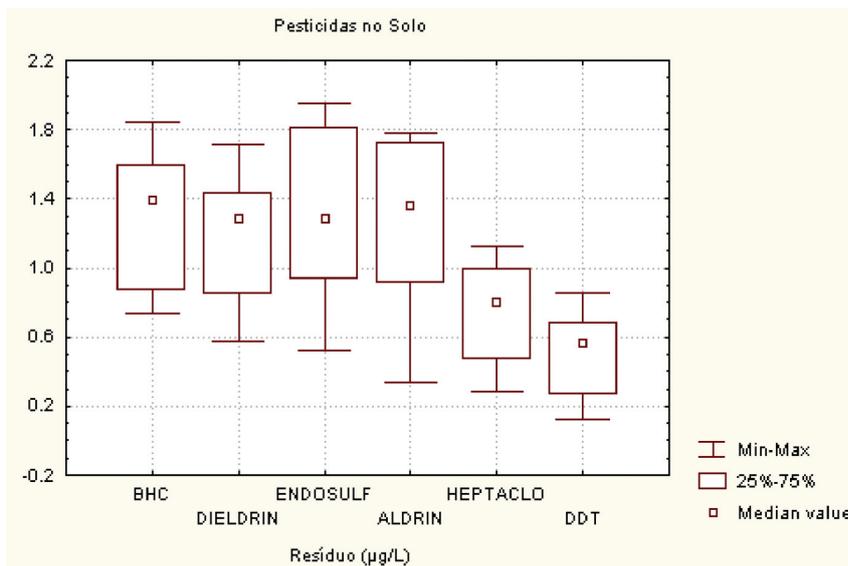


FIGURA 2 – Mediana e distribuição das concentrações de pesticidas organoclorados no solo durante o período amostrado.

os pesticidas Dieldrin e Aldrin, considerados altamente tóxicos, e heptacloro apresentaram concentrações superiores aos limites estabelecidos pelo Conama (CONAMA, 1986) para cursos d'água Classe 3 em 100% e 80% das análises, respectivamente (TABELA 2). Desta forma as águas captadas do curso d'água em questão, em tese, não serviriam para abastecimento público. Situação seme-

lhante ocorre no que tange à turbidez da água bruta, cujo limite máximo (100 μ T para Classe 3) é superado em inúmeros sistemas de abastecimento do País.

Com relação à água tratada, de 90 análises abarcando os 6 pesticidas organoclorados estudados, verificaram-se 10 concentrações superiores às preconizadas pela referida Portaria 1469. Tais resultados referiram-se aos mesmos pesticidas mencionados, cujas concentrações na água bruta superaram os limites estabelecidos pelo Conama e apresentam os menores Valores Máximos Permissíveis para água de consumo (TABELA 1). Vale destacar que os pesticidas Aldrin e Dieldrin apresentaram 8 resultados acima do padrão de potabilidade – cinco deles no último período amostrado entre outubro/2001 e junho/2002. Todavia, verificou-se fraca correlação entre a concentração destes pesticidas na água bruta e na água tratada, cujos coeficientes foram da ordem de 0,62 e 0,47, respectivamente.

Como pode ser observado na TABELA 3, os valores de coeficiente de correlação da água bruta em relação ao solo são baixos, o que mostra maiores concentrações de resíduo dos pesticidas no solo. A contaminação de solos é influenciada pela estrutura molecular do pesticida e sua concentração no solo, além da temperatura, umidade e características físico-químicas do mesmo [5].

As partículas sólidas de material mineral orgânico (argila, silte, areia e matéria orgânica) são importantes no processo de adsorção dos pesticidas no solo, sendo que o solo mais argiloso possui um maior grau de adsorção, cujo efeito é menor na região de Bauru, que apresenta solo com características mistas tendendo a quartzozo, o que justifica as concentrações de pesticidas encontrados também na água bruta.

TABELA 3 – Coeficientes de correlação entre a concentração dos pesticidas na água bruta x tratada e água bruta x solo.

Pesticidas	Coef. Correlação Água Bruta X Água Tratada	Coef. Correlação Água Bruta X Solo
BHC	0,63	0,68
Dieldrin	0,56	0,58
Endosulfan	0,65	0,15
Aldrin	0,84	0,51
Heptacoloro	0,48	0,52
DDT	0,30	0,37

CONCLUSÃO

Como a estação de tratamento não dispõe de dispositivo e nem aplica qualquer produto especificamente destinado à remoção de pesticidas organoclorados, os resultados das análises da água tratada, aliada à perspectiva de volatilidade de alguns pesticidas, advêm, provavelmente, da forte capacidade de absorção das argilas, ainda que seletiva, presentes na bacia de drenagem. Neste contexto, mesmo que especulativa, a adsorção do pesticida Aldrin pelas partículas de argila parece ser menos significativa, em função do maior coeficiente de correlação (0,84), para as águas bruta e tratada, verificado entre os pesticidas avaliados. Provavelmente, o maior incremento deste pesticida se materializaria na deterioração da qualidade da água consumida pela população, agravada pela baixa concentração estabelecida pelo Padrão de Potabilidade (0,03 mg/L). De qualquer forma, constata-se, assim, a importância do conhecimento da dinâmica da turbidez nas várias etapas do sistema, considerando-se que este parâmetro é essencial para avaliação da eficiência da unidade de tratamento – na perspectiva da remoção de protozoários e enterovírus –, também o é para remoção de pesticidas.

AGRADECIMENTOS

Ao DAE (Bauru), pelos mapas geológicos e suporte técnico.
À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela Bolsa Jovem Pesquisador em Centros Emergentes e pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Toxicologia*. [citado 1999] Disponível em: <http://www.anvisa.saude.gov.br>.
2. CALDAS, E. D. et al. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *Rev. Saúde Pública*, São Paulo, v. 34, n. 5, out. 2000.
3. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA) – Resolução de 18 de junho de 1986.
4. EDWARDS, C. A. *Pesticide Residue in Soil and Waters in Environmental Pollution by Pesticides*, Edwards, C. A., New York, Ed. Plenum Press, 1993.

RISSATO, Sandra Regina et al. Monitoramento de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras ambientais e água potável na região de Bauru. *Salusvita*, Bauru, v. 23, n. 1, p. 25-35, 2004.

RISSATO, Sandra
Regina et al.
Monitoramento de
resíduos de pesticidas
organoclorados em
amostras ambientais e
água potável na
região de Bauru.
Salusvita, Bauru,
v. 23, n. 1,
p. 25-35, 2004.

5. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) – United States. *IRIS - Integrated Risk Information System* [cited 2000] Available from: <http://www.epa.gov>.
6. GRUZDYEV, G. S. et al. *The Chemical Protection of Plants*. Moscow: MIR Publishers, 1983.
7. LUKE, B. J. et al. Organochlorine pesticides, PCBs and mercury in antarctic and subantarctic seabirds. *Chemosphere*, v. 19, n. 12, p. 2007-2021, 1989.
8. MILTNER, R.J. et al. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. *J. Am. Waters Works Assoc.*, v. 81, n. 01, p. 43-52, 1989.
9. MINISTÉRIO DA SAÚDE – Normas e Padrão de Potabilidade de Águas Destinadas ao Consumo Humano, Portaria 1469, dezembro de 2000.
10. PIRBAZARI, M. et al. Adsorber design for removal of chlorinated pesticides. *J. Environ. Eng.* v. 117, n. 01, p. 80-100, 2002.
11. SALTZMAN, S. et al. *Pesticides in Soils*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1986.
12. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Pesticide Environmental Fate Summaries*, Office of Pesticide Programs: Washington, DC, 1992.

