



Qualidade da Água: Uma percepção quanto a presença de agroquímicos na bacia do Rio do Campo, em manancial de abastecimento público, no norte do Paraná – Brasil.

Paulo Sergio Silva¹, Gilsemara dos Santos Cagni¹, Maria de los Angeles Perez Lizama^{1,2}, José Eduardo Gonçalves^{1,2*}

¹Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - Centro Universitário de Maringá - Unicesumar

²Instituto Cesumar de Ciências, Tecnologia e Inovação – ICETI

[*jose.goncalves@unicesumar.edu.br](mailto:jose.goncalves@unicesumar.edu.br)

RESUMO

O Rio do Campo é o manancial de captação de águas superficiais responsável por 80% do abastecimento público de Campo Mourão - Paraná (Brasil), compreendendo aproximadamente 170 km², o uso do solo é predominantemente agrícola, com culturas de soja, milho e trigo. O presente trabalho buscou avaliar a qualidade da água, por meio de análise cromatográfica em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS). Foram efetuadas 5 coletas de amostra de água, compreendendo o período de março de 2016 a maio de 2017, sendo elas 3 amostras a montante e 3 a jusante da captação de água da estação de tratamento. Os resultados foram comparados com os índices máximos permitidos na resolução do conselho nacional de meio ambiente (CONAMA) nº 357/2005. A identificação dos agrotóxicos se deu por meio de análise CG/MS, onde se mostrou positivo para a presença de agroquímicos em 16 amostras das 30 analisadas. Dos 21 agrotóxicos estudados, 9 foram detectados e 7 quantificados. Os valores de concentração do analito nas amostras variaram entre 1,9 - 153 ng L⁻¹. Os agrotóxicos identificados foram: Heptacloro, Heptacloro epóxido, Aldrin, Endrin, Dieldrin, Endossulfam, Metolacloro, Permetrina e DDT. Os limites encontrados foram baixos, porém suficientes para se detectar as substâncias, mesmo a um nível inferior ao estabelecido pela legislação nacional. Esses resultados permitem concluir que os agrotóxicos organoclorados ainda estão sendo utilizados ou encontram-se percolado no solo, necessitando de um constante monitoramento da qualidade da água nos mananciais de abastecimento.

Palavras-chave: Pesticidas, Manancial, Análise cromatográfica.

Área Temática: Química Ambiental / Impactos Ambientais

Water quality: perception about the presence of agrochemicals in the Rio do Campo basin, in the source of public water supply in northern Paraná – Brazil.

ABSTRACT

Rio do Campo is the source of surface water catchment responsible for 80% of the public supply of Campo Mourão - Paraná (Brazil), with approximately 170 km², land use is predominantly agricultural, with soybean, corn and wheat. The present work sought to



evaluate water quality through gas chromatographic analysis, along with mass spectrometry (GC / MS). Five samples of water samples were collected, covering the period from March 2016 to May 2017, 3 samples upstream and 3 downstream of the water collection at the treatment plant. The results were compared with the maximum rates allowed in the resolution of the National Environmental Council (CONAMA) nº 357/2005. The identification of the agrochemicals was performed by GC / MS analysis, where it was positive for the presence of agrochemicals in 16 samples of the 30 analyzed. Of the 21 pesticides studied, 9 were detected and 7 were quantified. The analyte concentration values in the samples ranged from 1.9 to 153 ng L-1. The pesticides identified were: heptachlor, heptachlor epoxide, Aldrin, Endrin, Dieldrin, Endosulfam, Metolachlor, Permethrin and DDT. The limits found were low but sufficient to detect the substances, even at a level lower than that established by national legislation. These results allow us to conclude that organochlorine pesticides are still being used or are percolated in the soil, requiring a constant monitoring of the water quality in the sources of supply.

Key words: Pesticides, Wellspring, Chromatographic analysis.

INTRODUÇÃO

A origem da agricultura deu-se aproximadamente dez mil anos atrás e no decorrer dos séculos, muitas modificações tecnológicas foram incorporadas com o objetivo de aumentar a produção de alimentos, incluindo o uso indiscriminado de agrotóxicos que vêm contaminando mananciais utilizados para consumo (JACOBSON *et al.* 2009).

Os agroquímicos são os produtos mais encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos em todo o mundo, devido ao seu uso em áreas agrícolas e urbanas (CELLA, 2009). São produtos que envolvem uma grande variedade de moléculas, com propriedades distintas, e que lhes conferem diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico, carcinogênico, mutagênico e teratogênico ou mesmo algum efeito endócrino em diferentes organismos não alvos, inclusive no ser humano, sendo considerados poluentes extremamente importantes em alguns países da Europa e Estados Unidos (VALSERO *et al.*, 2016).

A presença de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos é complexa e a maior causa de deterioração da qualidade da água, principalmente a destinada ao abastecimento público e especialmente com relação a agrotóxicos, onde a sua maioria são considerados persistentes e resistentes ao tratamento convencional da água para consumo (SOARES, 2011).

De acordo com Pinto (2015), a quantidade elevada de agrotóxicos, a alta toxicidade e o período de tempo prolongado podem degradar e contaminar várias espécies ou nichos do ecossistema. Assim, o conhecimento científico sobre essas substâncias pode auxiliar a minimizar os impactos negativos de seu uso em todo o mundo.

Campeão mundial no uso de agrotóxicos, o Brasil se tornou nos últimos anos o principal destino de produtos banidos em outros países. Nas lavouras brasileiras são usados alguns desses produtos proscritos na União Europeia (UE), Estados Unidos e um deles do Paraguai como: metamidofós, cihexatina, acefato, fosmete e endossulfam (FORMENTI, 2010).

No estado do Paraná (Brasil), o município de Campo Mourão utiliza como principal fonte de abastecimento de água, o manancial compreendido pelo rio do Campo e seu entorno.

As áreas cortadas pelo mesmo e seus afluentes são utilizadas para exploração agrícola onde se cultiva principalmente soja, milho e trigo, com utilização de grande quantidade de agrotóxicos causando grande risco de contaminação da água.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Observando o grande número de princípios ativos de agrotóxicos utilizados atualmente no município e considerando ainda sua toxicidade ao homem e outros organismos, são necessários estudos que promovam um monitoramento ambiental eficiente (RIBEIRO *et al.*, 2013).

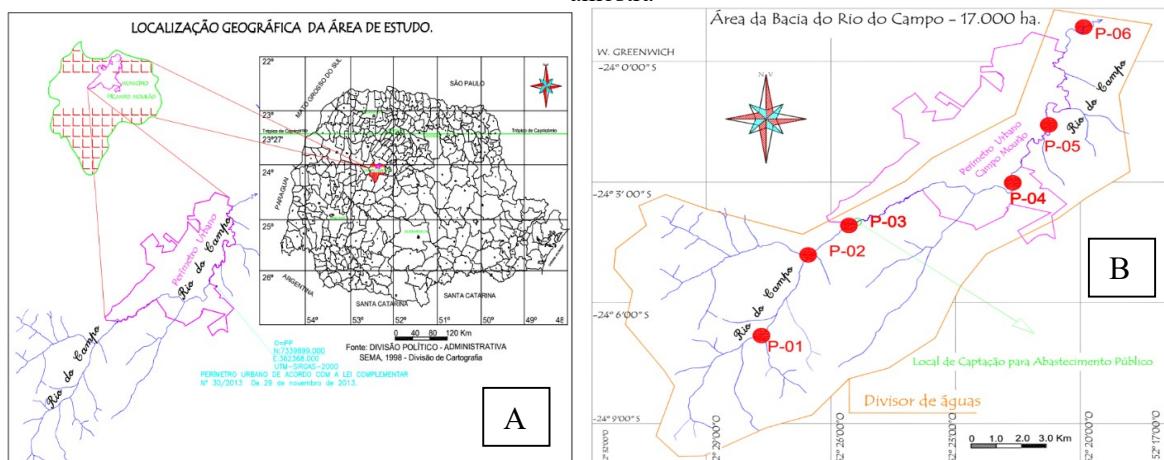
O presente trabalho buscou avaliar a qualidade da água na Bacia do Rio do Campo, no município de Campo Mourão-PR, por meio de análise cromatográfica em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS) para identificar e quantificação de agroquímicos.

METODOLOGIA

A área de estudo pertence ao manancial de abastecimento do município de Campo Mourão-PR (Brasil), denominado Rio do Campo. Sua abrangência na captação pluvial está compreendida, desde as nascentes que formam a bacia, localizadas a montante, toda extensão da área de captação está localizada dentro do perímetro do município, parte de sua carga hídrica, captada no leito do rio, é utilizada no abastecimento público.

A base cartográfica mostra a localização geográfica da Bacia do Rio do Campo e sua posição dentro do perímetro urbano, com localização Municipal e Estadual (Figura 1A).

Figura 1 – Localização da área de Localização da Bacia do Rio do Campo, divisor de águas e pontos de coleta de amostra



Fonte: Autor Adaptado (PARANÁ_b, 2016).

A bacia do Rio do Campo encontra-se identificada no Sistema Geodésico Brasileiro - IBGE (BRASIL_c, 2017), nas coordenadas 24°6'27.10"S; 52°27'19.91"O, para montante, localizada a SUDOESTE do perímetro urbano de Campo Mourão, próximo das nascentes do rio e 23°59'22.82"S; 52°20'2.77"O, para jusante, localizada a NORDESTE do perímetro urbano de Campo Mourão, como mostra a Figura 1B.

Para determinação das coordenadas geográficas, de localização dos pontos de coleta das amostras, utilizou-se a Sistema Global de Posicionamento e de Navegação por Satélite (Global Navigation Satellite System – GNSS). O modelo de equipamento utilizado para verificação ou registro das coordenadas foi Leica Viva GNSS Receptor GS15.

Coleta das Amostras de Água

As amostras de água foram coletadas em frascos de polipropileno estéreo, com tampa e lacre, entre 06 de março de 2016 e 03 de maio de 2017, posteriormente armazenadas em freezer, para não degradar até o momento de extração e análise.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

A bacia do Rio do Campo está identificada no sistema de Coordenadas geográficas, de acordo com o Sistema Geodésico Brasileiro - IBGE (BRASIL_a, 2015), nas coordenadas 24°6'27.10"S e 52°27'19.91"O a montante, 23°59'22.82"S e 52°20'02.77"O a jusante. Os pontos de coleta, selecionados na pesquisa, foram identificados através de coordenadas geográficas, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Planilha de coordenadas geográficas dos pontos de coletas das amostras de água

Pontos	Latitude	Longitude
01	24° 6'27.10"S	52°27'19.91"O
02	24° 4'55.10"S	52°26'31.83"O
03	24° 4'3.02"S	52°25'26.90"O
04	24° 2'52.10"S	52°21'39.32"O
05	24° 1'52.38"S	52°20'51.34"O
06	23°59'22.82"S	52°20'02.77"O

Fonte: Autor

Os pontos escolhidos compreendem desde a nascente até a jusante do ponto de captação da estação de tratamento de água, da cidade de Campo Mourão PR, Brasil, passando pelo perímetro urbano e rural.

A portaria nº. 2914 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL_d, 2011), estabelece as responsabilidades por parte de quem produz a água, no caso, os sistemas de abastecimento de água e de soluções alternativas, o exercício do controle de qualidade da mesma.

Preparo das amostras para o método de extração de resíduos de agrotóxicos em águas por GC/MS

Todos os padrões, solventes e reagentes utilizados no trabalho foram de grau HPLC e a água utilizada foi ultrapurificada (Milli-Q a 18,0 MΩ cm⁻¹).

Nas amostras de água, as análises de agrotóxicos foram realizadas através da extração em 1 litro, de amostra de água filtrada, em membrana de 13 cm de diâmetro e 0,22 µm de PVDF (fluoreto de polivinilideno), posteriormente, extraídas em funil de separação de 1 litro em três etapas: com uma solução de diclorometano: hexano 50:50 (duas vezes) e com diclorometano (uma vez). Os extratos foram concentrados à temperatura ambiente para um vial de 2 mL.

Os procedimentos de extração foram realizados em triplicata e os resultados foram apresentados como a média dos valores determinados.

Condições Cromatográficas para Análise no CG/EM

As análises no GC/MS foram realizadas em um cromatógrafo a gás (modelo Agilent 7890B) com injetor automático (CTC PAL Control), acoplado a um espectrômetro de massa (modelo Agilent 5977A MSD), equipado com coluna HP-5MS UI Agilent, com fase estacionária de 5% de fenil metil siloxano (30,0 m x 250 µm x 0,25 µm de espessura do filme). Para a separação adequada dos analitos no sistema CG/EM, foi utilizada a seguinte programação otimizada de temperatura do forno: temperatura inicial de 50°C mantida por 2 min, em seguida rampa de 15°C min⁻¹ até 160°C mantida por 5 min, e rampa de 5°C min⁻¹ até 180°C, rampa de 10°C min⁻¹ até 270°C mantida por 6 min e finalizando com aumento de 30°C min⁻¹ até 300°C, permanecendo por 1 min.

As demais condições do método de análise foram: volume de injeção de 1,0 µL, fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,9999%) igual a 1,0 mL min⁻¹ no modo Split 1:5, ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperatura da fonte de ionização de 230°C, do quadrupolo de 150°C, da linha de transferência de 280°C e do injetor de 250°C. O método do padrão



interno foi utilizado para a quantificação em modo monitoramento de íon, selecionado no sistema de detecção EM no modo “scan” (SIM), na faixa de razão massa/carga (m/z) de 50 - 550, com “solvent delay” de 3 min, sendo o íon principal utilizado para a quantificação e os íons secundários para a identificação. Para confirmação da identidade dos agrotóxicos detectados, foi considerado um máximo de 20% de diferença entre a abundância relativa esperada dos íons secundários em relação ao principal. A aquisição dos dados foi realizada pelo software MassHunter e análise qualitativa para identificação dos compostos foram realizadas através da comparação dos espectros de massas dos padrões com os espectros de massas da biblioteca NIST 11.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de Agrotóxicos por Cromatografia em fase gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – CG/EM

As condições cromatográficas, aplicadas no desenvolvimento deste trabalho, foram validadas para a análise de multiclasse de agrotóxicos por SABIN *et al.* (2009), onde foi descrito o método de extração e análise por cromatografia em fase gasosa, acoplado à espectrometria de massas.

Os dados apresentados para a identificação dos agrotóxicos mais comercializados na agricultura da região da bacia do Rio do Campo, foram adquiridos por meio do levantamento nas empresas autorizadas, que revendem aos agricultores esses produtos e comparados com a lista de agrotóxicos da ADAPAR (2017).

Para a otimização do processo de separação, foi preparada uma mistura de 32 agrotóxicos orgânicos em água, seguida do procedimento de extração, para determinados parâmetros cromatográficos, com seus respectivos tempos de retenção, t_R . A Tabela 2 mostra os agrotóxicos em ordem de separação, em função do tempo de retenção.

Tabela 2 – Parâmetros cromatográficos da mistura de padrões de agrotóxicos e valores máximo permitidos na resolução CONAMA 357 (BRASILb, 2005).

	Agrotóxicos	t_R
1	1,4-diclorobenzeno	3,728
2	Naftaleno	4,809
3	Acenafteno	7,593
4	Molinato	8,369
5	Trifluralina	11,255
6	Hexaclorobenzeno	12,085
7	Simazina	12,62
8	Atrazina	12,85
9	Lindano	13,158
10	Antraceno	13,451
11	Propanil	15,338
12	Heptacloro	15,732
13	Alaclor	15,83
14	Aldrin	16,743
15	Metolacloro	16,887
16	Pendimetalina	17,87
17	Heptacloro epóxido	17,944
18	Clordano I	18,423
19	Clordano II	18,587
20	Endossulfan I	18,712
21	Clordano III	18,79
22	1,3-difenoxibenzeno	18,919
23	Diedrin	19,32



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

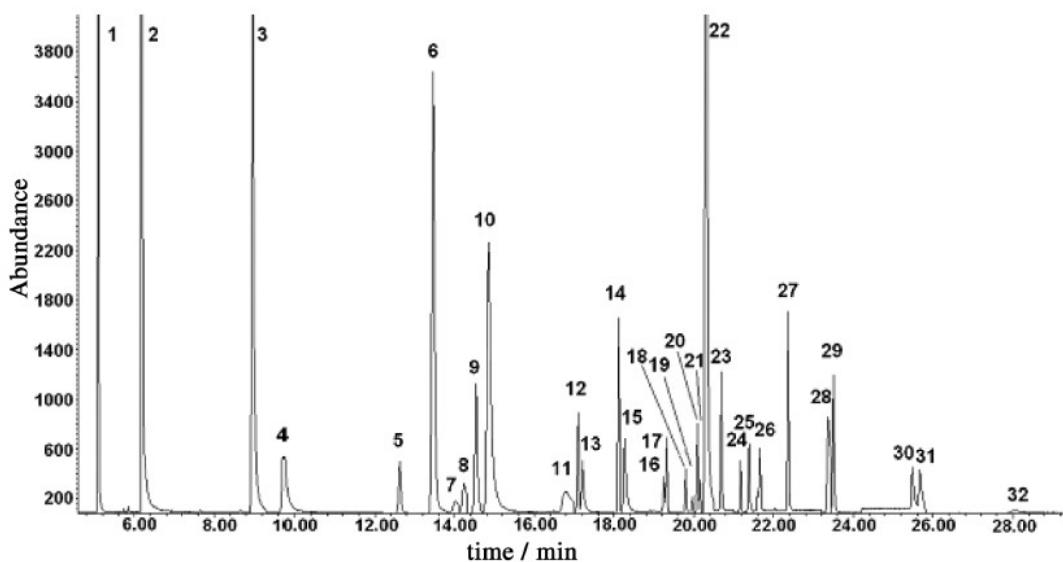
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

24	Endrin	19,804
25	Endossulfan II	20,011
26	DDT I	20,287
27	DDT II	20,989
28	Criseno	21,972
29	Metoxicloro	22,128
30	Permetrina I	24,11
31	Permetrina II	24,293
32	Perileno	26,512

Fonte: Autor

Os parâmetros de desempenho são considerados adequados, demonstrando alta eficiência e resoluções satisfatórias na separação da mistura de agrotóxicos, como observado no cromatograma apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Cromatograma da mistura de agrotóxicos 0,0300 µg L⁻¹.



Fonte: Autor

A seletividade do método mostrou-se adequada para a determinação dos estudos de agrotóxicos. Para análises de rotina foram utilizadas curvas analíticas, com três concentrações 12, 40 e 120 µg L⁻¹, correspondente às concentrações em água de 0,030, 0,100 e 0,300 µg L⁻¹.

Todos os agrotóxicos apresentaram sinais maiores do que os limites de quantificação, ao nível de fortificação de 0,030 µg L⁻¹. A Tabela 3 mostra os limites de quantificação, obtidos neste trabalho, e os valores máximos permitidos, encontrados na resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL^b, 2005). Os limites de quantificação que foram determinados neste trabalho, também estão de acordo com o padrão europeu (CALDAS *et al.*, 2009) para o controle de resíduos de pesticidas em água.

A aplicação do método, com amostras obtidas nos pontos de coleta do Rio do Campo, mostrou excelente desempenho em termos de adequação do sistema. Na faixa de concentração, entre 0,030 e 0,300 µg L⁻¹, mostrando ser adequado à utilização em análises de rotina para qualquer tipo de amostra de água.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Tabela 3 – Limite de quantificação pelo método cromatográfico e valores máximos permitidos (VMP), estabelecido pela resolução do CONAMA nº 357 (BRASILb, 2005).

Agrotóxicos	Limite mínimo – GC/MS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Identificados ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP – resolução 357 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alaclor	0,035	-	20,0
Aldrin	0,014	0,0146	0,03
Diedrin	0,026	0,0146	0,03
Atrazina	0,059	-	2
Clordano	0,018	-	0,2
DDT	0,016	0,058	2
Endossulfan α	0,033	0,058	20
Endossulfan β	0,054	-	20
Endrin	0,033	0,0146	0,6
Heptacloro	0,027	0,028	0,03
Heptacloro epóxido	0,027		0,03
Hexaclorobenzeno	0,01	-	1
Lindano	0,018	-	2
Metolacloro	0,025	-	10
Metoxicloro	0,045	-	20
Molinato	0,044	-	6
Pendimetalina	0,15	-	20
Permetrina	0,051	0,058	20
Propanil	0,053	-	20
Simazina	0,058	-	2
Trifluralina	0,085	-	20

Fonte: CONAMA 357/2005 adaptado pelo autor

Os resultados das análises dos agroquímicos, nas amostras de águas coletadas nos seis pontos de coleta, localizados no Rio do Campo (Tabela 3) mostraram a presença desses analitos em 16 amostras das 30 analisadas. Dos 21 agrotóxicos analisados, 9 foram detectados e 7 quantificados.

Com base nas análises de CG/MS realizadas, foi possível detectar a presença de compostos organoclorados, tais como, Heptacloro, Aldrin, Endrin, Endossulfam, Metolacloro, Permetrina e DDT, nos diferentes pontos e datas de coletas realizadas no Rio do Campo, no período de amostragem compreendido entre 03/2016 e 05/2017.

CONCLUSÕES

A técnica de CG/MS demonstrou ser fundamental para determinações que exigem extrema sensibilidade e seletividade, atendendo a requisitos na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os compostos e apresentando seletividade para possibilitar determinações de resíduos de agroquímicos em amostras de água bruta.

O método CG/EM, aplicado neste trabalho para determinação de 21 agroquímicos organoclorados em água, apresentou boa seletividade, linearidade, sensibilidade, precisão e exatidão adequadas e foi aplicado com sucesso nas análises de amostras reais. Os limites encontrados foram baixos, suficientes para se detectar essas substâncias a um nível inferior ao estabelecido pela legislação nacional.

O uso do solo no entorno da bacia do Rio do Campo é explorado pela agricultura, as consequências das ações antrópicas são preocupantes em relação à qualidade da água disponível, pois se trata de um manancial de captação para abastecimento público, sua preservação, no entanto, deveria ser realizada de forma mais ampla nas nascentes que produzem a água, até o ponto de captação.



REFERÊNCIAS

- BRASIL_a. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE. **Informações sobre os municípios brasileiros**. Disponível em: <<http://cod.Ibge.gov.br/9P4>>. Acesso em: 24 de mai. 2016.
- BRASIL_b. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Conselho nacional do meio ambiente CONAMA. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias**. Brasília, 2005.
- BRASIL_c. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE. **Projeto Mudança do Referencial Geodésico - PMRG**; Última Atualização, 02 de março de 2005.
- BRASIL_d. Portaria, nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Ministério da Saúde**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2011.
- BRASIL_h. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, 2013. 353p.
- CALDAS, S. S.; Demoliner, A.; Primel, E. G.; **Oscillatory Behaviour of Isomers of Hydroxybenzoic Acid with and without Catalyst Masood A. Nath,* R. P. Rastogi and G. M. Peerzada** J. Braz. Chem. Soc. 2009, 20, 125.
- CELLA, A. L. **Ecotoxicologia do agrotóxico fipronil em pacu (*Piaractus mesopotamicus holmeri*) e paulistinha (*Danio rerio*) e resíduos de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí**. Tese para obtenção do título de doutor. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
- FORMENTI, L. **O Brasil se torna o principal destino de agrotóxicos banidos no exterior, O Estado de São Paulo**. 30/05/2010.
- JACOBSON, L. S. V. *et al.* **Comunidade pomerana e uso de agrotóxicos: uma realidade pouco conhecida**. Ciênc. saúde coletiva [online]. 2009, vol.14, n.6, pp. 2239-2249. ISSN 1413-8123.
- PARANÁ_a. Agência De Defesa Agropecuária do Paraná – ADAPAR, Gerência de Sanidade Vegetal, Disponível em: < <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GAT/lista.pdf>>. Acesso em: 22 de jun. 2017.
- PARANÁ_b. Instituto de Terras, **Cartografia e Geociências** ITCG. Disponível em < <http://www.itcg.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=105>> Acesso em: 16 de jul. 2016.
- PINTO, G, M, F. Faculdade de Paulínia. **Os Pesticidas, Seus Riscos e Movimento no Meio Ambiente**, Paulínia-SP, Revista Eletrônica FACP, Ano III – nº 08 – Julho de 2015.
- RIBEIRO, A. C. A.; DORES, E. F. G. C.; AMORIM, R. S. S.; LOURENCETTI, C. **Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do Rio São Lourenço-MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida**. Quím. Nova [online]. 2013, vol.36, n.2, pp.284-290. ISSN 0100-4042
- SABIN, G. P.; *et al.* **Determinação multirresidente de pesticidas em água potável por cromatografia gasosa - espectrometria de massa após extração em fase sólida**. J. Braz. Chem. Soc. , São Paulo, v. 20, n. 5, p. 918-925, 2009.
- SOARES, A. F. S. **Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente**: Um estudo na região de Manhuaçu-MG. Tese para obtenção do título de doutor. Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- VALSERO, M. H. *et al.* **Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments**. Área de Ecología, Departamento de Biodiversidad y Gestión Ambiental, Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales, Universidad de León, Campus de Vegazana s/n, 24071, León, Spain, 2016.