



## **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 Silva<sup>1</sup>, Gilsemara dos Santos Cagni<sup>1</sup>, Maria de los Angeles Perez Lizama<sup>1,2</sup>, José Eduardo Gonçalves<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - Centro Universitário de Maringá - Unicesumar

<sup>2</sup>Instituto Cesumar de Ciências, Tecnologia e Inovação – ICETI

\*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 km<sup>2</sup>, 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<sup>-1</sup>. 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 km<sup>2</sup>, 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<sup>-1</sup>. 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.



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).

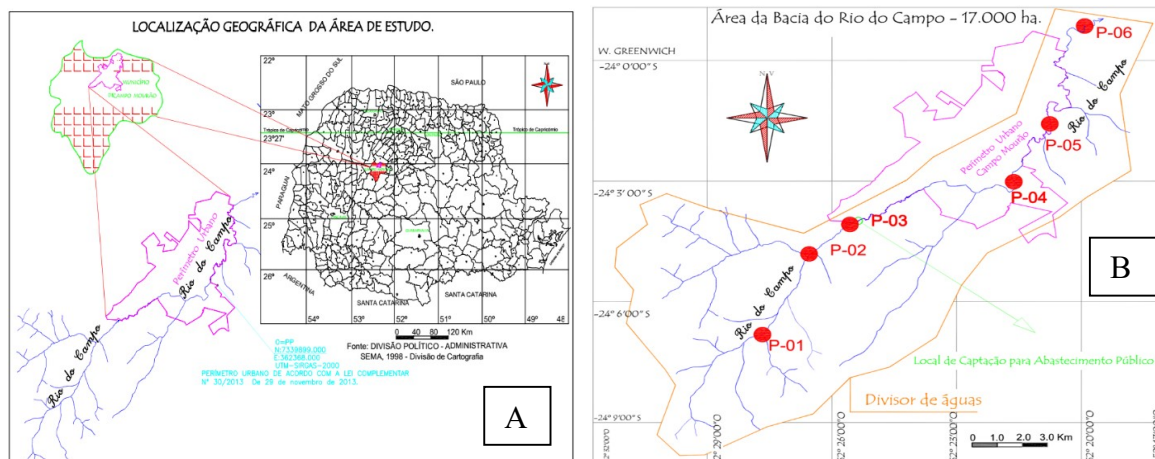
O presente trabalho buscou avaliar a qualidade da água na Bacia do Rio do Campo, no município de Campo Mourão-PR, por meio de análise cromatográfica em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS) para identificar e quantificação de agroquímicos.

## 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<sub>b</sub>, 2016).

A bacia do Rio do Campo encontra-se identificada no Sistema Geodésico Brasileiro - IBGE (BRASIL<sub>c</sub>, 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 estéril, 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.



A bacia do Rio do Campo está identificada no sistema de Coordenadas geográficas, de acordo com o Sistema Geodésico Brasileiro - IBGE (BRASIL<sup>a</sup>, 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<sup>d</sup>, 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<sup>-1</sup>).

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<sup>-1</sup> até 160°C mantida por 5 min, e rampa de 5°C min<sup>-1</sup> até 180°C, rampa de 10°C min<sup>-1</sup> até 270°C mantida por 6 min e finalizando com aumento de 30°C min<sup>-1</sup> 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 99,99999%) igual a 1,0 mL min<sup>-1</sup> 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 multiclasses 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	Metolacoloro	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



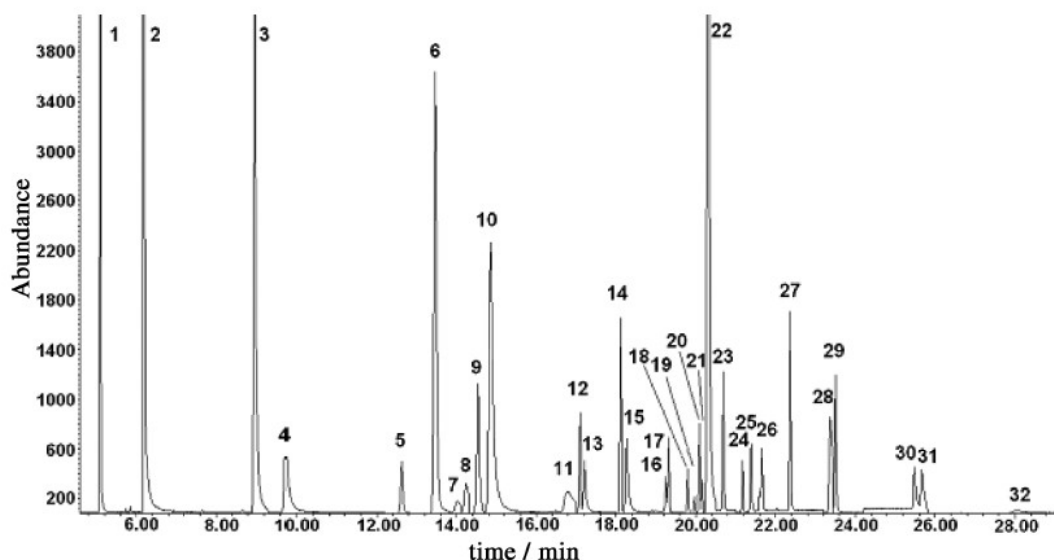


24	Endrin	19,804
25	Endossulfan II	20,011
26	DDT I	20,287
27	DDT II	20,989
28	Criseno	21,972
29	Metoxicloro	22,128
30	Permetrina I	24,11
31	Permetrina II	24,293
32	Perileno	26,512

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  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



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  $\mu\text{g L}^{-1}$ , correspondente às concentrações em água de 0,030, 0,100 e 0,300  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Todos os agrotóxicos apresentaram sinais maiores do que os limites de quantificação, ao nível de fortificação de 0,030  $\mu\text{g L}^{-1}$ . 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<sub>b</sub>, 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  $\mu\text{g L}^{-1}$ , mostrando ser adequado à utilização em análises de rotina para qualquer tipo de amostra de água.



Tabela 3 – Limite de quantificação pelo método cromatográfico e valores máximos permitidos (VMP), estabelecido pela resolução do CONAMA nº 357 (BRASIL, 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
Dieldrin	0,026	0,0146	0,03
Atrazina	0,059	-	2
Clordano	0,018	-	0,2
DDT	0,016	0,058	2
Endossulfan $\alpha$	0,033	0,058	20
Endossulfan $\beta$	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
Metolacoloro	0,025	-	10
Metoxicloro	0,045	-	20
Molinate	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, Metolacoloro, 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<sub>a</sub>. 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<sub>b</sub>. 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 providências. Brasília, 2005.
- BRASIL<sub>c</sub>. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE. **Projeto Mudança do Referencial Geodésico - PMRG**; Última Atualização, 02 de março de 2005.
- BRASIL<sub>d</sub>. 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<sub>h</sub>. 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 (*Piractus mesopotamicus holmergi*) 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<sub>a</sub>. 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<sub>b</sub>. 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 multirresistente 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.