

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE ORGANOCLORADOS EM ÁGUAS FLUVIAIS DO MUNICÍPIO DE VIÇOSA - MG

Cíntia Maria Chagas, Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Antônio Augusto Neves

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

José Humberto de Queiroz e Tânia Toledo de Oliveira

Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

Tânus Jorge Nagem

Departamento de Química - Universidade Federal de Ouro Preto - 35400-000 - Ouro Preto - MG

Recebido em 27/4/98; aceito em 27/10/98

DETERMINATION OF ORGANOCHELORINATED PRESENT IN RIVER FROM THE REGION OF VIÇOSA, MG. In this work the contamination, by organochlorinated, of a drinking water source located in the region of Viçosa, MG, was evaluated. The identification and quantification of the analytes was carried out using a gas-chromatograph equipped with an electron capture detector after liquid-liquid extraction and concentration. Four insecticides, Aldrin, *Epoxy heptachloride*, Endrin and *op'*- DDT were detected in concentrations that are higher than the safety limits established in the Brazilian legislation.

Keywords: drinking water quality; organochlorinated pesticide; pesticide analysis; gas-chromatography.

INTRODUÇÃO

Alguns inseticidas organoclorados foram utilizados indiscriminadamente na década de 60 em razão da elevada eficiência destes no controle de pragas. Esses inseticidas são bastante persistentes e bioacumulativos, de forma que, mesmo tendo sido seu uso proibido pela legislação brasileira há vários anos, em diferentes localidades, ainda hoje se constata níveis elevados de contaminação¹⁻⁴.

Em regiões tradicionalmente agrícolas como o município de Viçosa, zona da Mata mineira, a contaminação ambiental por agrotóxicos é um fator de riscos para a saúde da população e desperta a preocupação tanto das autoridades locais como das instituições de pesquisa.

Visando avaliar a presença de resíduos de organoclorados nos cursos d'água do município de Viçosa-MG, foram coletadas amostras de água em três pontos diferentes do ribeirão São Bartolomeu, cujo manancial é usado para abastecimento da cidade. Estes pontos foram selecionados, levando-se em consideração áreas predominantemente agrícolas e com riscos de contaminação.

A técnica de análise de organoclorados em águas por cromatografia gasosa é precedida por uma etapa de extração, conforme recomendação da EPA (Environmental Protection Agency)⁵. A técnica consiste na extração direta dos resíduos de pesticidas clorados com solvente orgânico, seguido da concentração dos extratos e análise por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG/DCE)⁶.

Para avaliar a eficiência desta técnica e adaptá-la às nossas condições laboratoriais, amostras de água deionizada foram fortificadas com dezoito padrões de organoclorados, os quais foram extraídos com hexano/diclorometano e analisados por CG/DCE. Depois de estabelecidas as condições ideais de extração e análise, as amostras do ribeirão São Bartolomeu foram analisadas.

PARTE EXPERIMENTAL**Equipamentos e condições de análise**

A quantificação dos resíduos de organoclorados em água foi realizada em cromatógrafo a gás HP 5890 série II equipado com um detector por captura de elétrons (⁶³Ni), coluna de vidro (180 cm x 3 mm de diâmetro) recheada com 1,5% OV17 - 1,95% QF1 sobre Chromosorb WHP.

As condições de operação foram: temperatura do injetor: 220°C, temperatura da coluna: 240°C, temperatura do detector: 280°C, volume de injeção: 2 µL; fluxo do gás de arraste (N₂): 35 µL min⁻¹.

Padrões dos pesticidas organoclorados

Os organoclorados estudados foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo denominado MP₁ (mistura-padrão 1), formado pelos organoclorados: heptacloro (20 µg L⁻¹), aldrin (20 µg L⁻¹), *op'*- DDE (40 µg L⁻¹), *pp'*- DDE (40 µg L⁻¹), *op'*- DDD (60 µg L⁻¹), *op'*- DDT (60 µg L⁻¹), *pp'*- DDD (60 µg L⁻¹) e *pp'*- DDT (80 µg L⁻¹) e MP₂ (mistura-padrão 2), formada por αHCH (10 µg L⁻¹), βHCH (40 µg L⁻¹), γHCH (20 µg L⁻¹), δHCH (10 µg L⁻¹), heptacloro epóxido (30 µg L⁻¹), endosulfan I (40 µg L⁻¹), dieldrin (20 µg L⁻¹), endrin (60 µg L⁻¹), endosulfan II (80 µg L⁻¹) e endosulfato (200 µg L⁻¹).

Os padrões dos organoclorados estudados e as soluções estoque foram preparadas em hexano a partir do princípio ativo fornecido à FUNED (Fundação Ezequiel Dias) pela EPA (Environmental Protection Agency). Todos os solventes utilizados foram p.a.r (para análise de resíduos)⁷.

Amostras Fortificadas

Amostras de água deionizada (500 mL) foram fortificadas pela adição de 0,05 mL e 0,1 mL da mistura-padrão de organoclorados, MP₁ ou MP₂. Foram realizados testes em branco dos reagentes e testes com amostras testemunhas (matriz natural não contaminadas). Para cada análise foram feitas três repetições.

Amostras Naturais

A coleta das amostras de água foi feita em três pontos diferentes do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG, sendo um ponto acima da área suspeita de contaminação (Rua Nova), onde estão localizadas algumas áreas de cultivo de hortaliças, e dois abaixo da mesma (Peter Henry Rolfs e Pau de Paina).

Em cada ponto de amostragem do ribeirão São Bartolomeu foram coletadas amostras da superfície, do centro e do fundo. Estas amostras foram misturadas, e volumes de 500 mL foram tomados para a extração de organoclorados.

Extração líquido-líquido e análise das amostras

Extração líquido-líquido

Foi utilizada a metodologia estabelecida por CLESCERI et al. (1989)⁸ para análise de inseticidas organoclorados em água. Em um funil de separação foram colocados 500 mL de amostra de água (fortificada ou natural), 100 mL de uma mistura de diclorometano e hexano (15:85), agitando-se por 2 minutos. A fase orgânica separada foi transferida para uma coluna contendo 8 a 10 cm de sulfato de sódio anidro. O extrato resultante foi concentrado, transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 5 mL e levado à secura. O resíduo obtido foi solubilizado em hexano e analisado por CG/DCE.

Eficiência do método de extração e análise das amostras

A eficiência do método de extração líquido-líquido foi previamente avaliada em amostras fortificadas, determinando o rendimento de extração dos organoclorados. Para tal foram comparadas as áreas dos picos de cada um dos organoclorados contidos nas amostras fortificadas com as áreas dos picos das misturas de padrões (MP₁ e MP₂). Nesta avaliação foram feitas análises em triplicatas. Uma vez estabelecido o rendimento de extração, amostras naturais foram submetidas à técnica de extração e o extrato analisado por CG/DCE nas condições especificadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de organoclorados em águas, por cromatografia gasosa, envolve inicialmente a extração dos mesmos, sendo a técnica de extração líquido-líquido a mais usada. Esta técnica de extração pode, em alguns casos, apresentar rendimento de recuperação fora dos limites aceitáveis. Por esta razão, neste trabalho, procurou-se inicialmente estabelecer o rendimento de extração de cada organoclorado estudado em misturas (MP₁ e MP₂) contidos em amostras fortificadas em dois níveis. O rendimento das extrações foram calculados pela comparação das áreas dos picos dos cromatogramas de amostras fortificadas com as áreas dos picos dos organoclorados contidos nas misturas de padrões MP₁ (Figura 1a) e MP₂ (Figura 1b). Nas condições estabelecidas de extração, os níveis de recuperação de cada organoclorado, contidos nas amostras fortificadas, encontram-se entre 80 a 114%, conforme resultados mostrados nas Tabelas 1 e 2. Estes valores estão de acordo com os limites estabelecidos como aceitáveis pela literatura⁹ e demonstraram que a técnica, nestas condições, é adequada para a análise dos mesmos por cromatografia gasosa, independentemente do nível de fortificação, estando ou não associado a outros organoclorados.

Estabelecidas as condições da técnica de extração líquido-líquido e a taxa de recuperação de cada organoclorado, amostras naturais de águas, coletadas em três pontos diferentes do ribeirão São Bartolomeu, foram submetidas à análise, em triplicatas.

Nestas amostras foram investigadas a presença dos dezoito organoclorados cujas características tinham sido determinadas. Os resultados são mostrados na Tabela 3. A Figura 1c mostra o cromatograma obtido para o ponto de coleta Peter Henry Rolfs.

Dos dezoito organoclorados estudados foram encontrados no ribeirão São Bartolomeu resíduos de quatro: aldrin, heptacloro epóxido, endrin e o *op'*-DDT, todos com valores bem acima do máximo estabelecido pela legislação¹⁰.

Como a coleta das amostras, nos pontos especificados, foi feita em épocas diferentes ficou difícil correlacionar os resultados entre si como também identificar a origem da contaminação. No entanto, estes resultados demonstraram a contaminação do ribeirão São Bartolomeu com alguns organoclorados em níveis elevados.

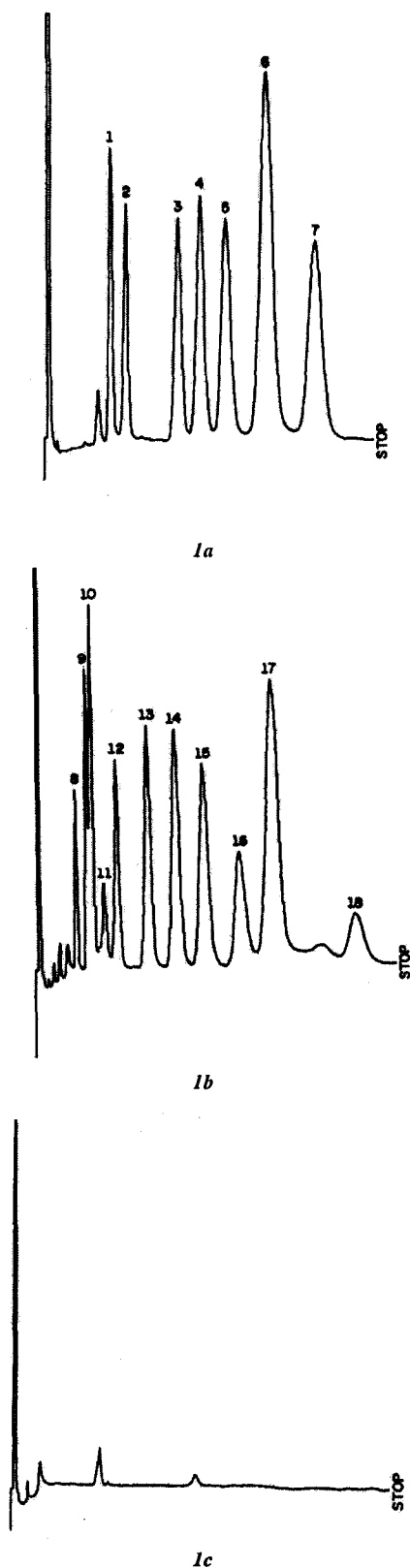


Figura 1. a) Cromatograma da mistura padrão 1 (MP₁): 1) (*t*_r 5,284) heptacloro; 2) (*t*_r 6,491) aldrin; 3) (*t*_r 10,655) *op'*-DDE; 4) (*t*_r 12,444) *pp'*-DDE; 5) (*t*_r 14,512) *op'*-DDD; 6) (*t*_r 17,690) *op'*-DDT e *pp'*-DDD e 7) (*t*_r 21,561) *pp'*-DDT. b) Cromatograma da mistura padrão 2 (MP₂): 8) (*t*_r 3,292) aHCH; 9) (*t*_r 4,161) gHCH; 10) (*t*_r 4,544) bHCH; 11) (*t*_r 5,485) dHCH; 12) (*t*_r 6,494) aldrin; 13) (*t*_r 8,957) heptacloro epóxido; 14) (*t*_r 11,199) endosulfan I; 15) (*t*_r 13,440) dieldrin; 16) (*t*_r 16,316) endrin; 17) (*t*_r 18,920) endosulfan II e 18) (*t*_r 25,486) endossulfato. c) Cromatograma da amostra do ribeirão São Bartolomeu, referente ao ponto de coleta Peter Henry Rolfs 16) (*t*_r 16,315) endrin.

Tabela 1. Porcentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 1 (MP₁) em dois níveis de fortificação em água, pela técnica de extração líquido-líquido.

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água (µg L ⁻¹)	Recuperação (%)
Heptacloro	0,2	92 ± 2,2
	0,4	90 ± 1,7
Aldrin	0,2	89 ± 1,6
	0,4	86 ± 2,1
op'- DDE	0,4	87 ± 5,3
	0,8	82 ± 1,2
pp'- DDE	0,4	91 ± 4,9
	0,8	85 ± 1,5
op'- DDD	0,6	96 ± 2,5
	1,2	84 ± 1,8
op'- DDT	0,6	98 ± 1,2
	1,2	98 ± 3,5
pp'- DDD	0,6	102 ± 1,8
	1,2	101 ± 2,6
pp'- DDT	0,8	93 ± 2,0
	1,6	86 ± 1,8

Tabela 2. Porcentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 2 (MP₂) em dois níveis de fortificação em água, pela técnica de extração líquido-líquido.

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água (µg L ⁻¹)	Recuperação (%)
αHCH	0,1	96 ± 3,1
	0,2	80 ± 3,2
γHCH	0,2	82 ± 2,0
	0,4	85 ± 0,0
βHCH	0,4	95 ± 2,5
	0,8	90 ± 1,9
δHCH	0,1	93 ± 2,1
	0,2	90 ± 0,6
Heptacloro epóxido	0,3	93 ± 2,0
	0,6	84 ± 3,6
Endosulfan I	0,4	96 ± 5,2
	0,8	95 ± 10,5
Dieldrin	0,2	99 ± 1,0
	0,4	90 ± 4,5
Endrin	0,6	114 ± 2,1
	1,2	96 ± 7,8
Endosulfan II	0,8	100 ± 4,5
	1,6	92 ± 0,6
Endosulfato	2,0	106 ± 1,2
	4,0	114 ± 1,0

A presença desses organoclorados no ribeirão São Bartolomeu pode significar o uso destes até os dias de hoje, uma vez que não se pode descartar a possibilidade de venda clandestina de alguns desses produtos, cuja eficácia no combate às pragas é inegável. Por outro lado, a persistência e os efeitos desses agentes químicos ao longo do tempo podem tornar-se um risco, sendo necessária a monitoração e vigilância desses produtos em águas e sedimentos.

Tabela 3. Concentrações de organoclorados nos seguintes pontos de coleta do ribeirão São Bartolomeu: Rua Nova (RN), Peter Henry Rolfs (PHR), e Pau de Paina (PP), pela técnica de extração líquido-líquido e limite máximo permitido pela legislação brasileira.

Inseticidas Organoclorados	Concentração (mg L ⁻¹)			
	RN	PHR	PP	Limite máximo Permitido
Aldrin	3,71	-	-	0,03
Heptacloro epóxido	-	-	6,51	0,1
Endrin	4,48	2,24	-	0,2
op'- DDT	-	-	7,50	1,0

CONCLUSÕES

Para os organoclorados estudados a técnica de extração líquido-líquido, usando hexano/diclorometano (85/15) como solvente extrator, mostrou-se eficiente com um nível de recuperação dentro dos limites aceitáveis.

Constatou-se a presença de quatro organoclorados nas amostras do ribeirão São Bartolomeu, estando todos em níveis bem superiores aos limites estabelecidos pela legislação. Esta contaminação pode estar relacionada com o uso atual deste pesticidas na horticultura desta região de Viçosa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Tânia Mara Amâncio Guerra Peixoto e Heloísa Maria de Oliveira Horta Franklin pesquisadoras da FUNED (Fundação Ezequiel Dias) pela colaboração e à CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS

1. Mariconi, F. A. M.; *Inseticidas e seu emprego no combate as pragas*; Distribuidora; São Paulo 1985, 1, 63.
2. Robison, J.; Richardson, A.; Crabtree, A. N. et al.; *Nature* 1967, 214, 1307.
3. Lino, C. M.; Silveira, M. I. N.; *Boletim SPQ* 1990, 40, 39.
4. Mitchell, S.; *Pesticide. Science* 1997, 50, 141.
5. Barceló, D.; *Journal Chromatography* 1993, 643, 117.
6. Lara, W. H; Barreto, H. H. C.; *Revista Instituto Adolfo Lutz* 1972, 32, 69.
7. Pereira, D. E. D.; *Resíduos de pesticidas*. Vitória, E.S: Emcapa 1986, 58.
8. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Trussell; R. R.; *Standard methods for the examination of water and wastewater* 1989, 6.
9. Oliveira, J. J. V.; Toledo, M. C. F.; *Pesticidas revista técnicas científicas* 1995, 5, 95.
10. Brasil, Supremo Tribunal Federal. *Resolução nº 20 de 18 junho 1986*. Diário Oficial [da Republica Federativa do Brasil], Brasília; 1986, 124, n. 143, 11356-11361, 30 julho. Seção 1.