

## IV-223 – ESTUDO DO NÍVEL DE AGROTÓXICOS E DA QUALIDADE DOS CORPOS HÍDRICOS SITUADOS NO PERÍMETRO IRRIGADO JAGUARIBE-APODI

**Maria Aparecida Liberato Milhome<sup>(1)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Doutoranda do Curso de Pós graduação em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará. Atua na área de análises cromatográficas em água e alimentos na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

**Paula Luciana Rodrigues Sousa<sup>(2)</sup>**

Graduanda do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, Bolsista de Iniciação Científica (CNPQ)

**Samuel Melo de Aquino<sup>(3)</sup>**

Graduando do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, Bolsista da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

**Ronaldo Ferreira do Nascimento<sup>(4)</sup>**

Químico Industrial pela Universidade Federal do Maranhão, Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), Professor do Departamento de Química Analítica e Físico-Química e Professor do Curso de Pós graduação em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, da Universidade Federal do Ceará (UFC).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial (NUTEC)- Divisão de Tecnologia de Alimentos e Química (Ditalq), Rua Prof. Rômulo Proença s/n, Pici, Fortaleza, Ceará, CEP: 60451-970, Brasil - Tel: +55 (85) 3101-2756 - Fax: +55 (85) 3101- e-mail: [aparecida.milhome@nutec.ce.gov.br](mailto:aparecida.milhome@nutec.ce.gov.br)

### RESUMO

A região do Baixo Jaguaribe- CE, consiste em uma das mais importantes áreas de fruticultura irrigada do Estado Ceará. Nos últimos anos tem sido crescente o número de casos de câncer nos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré, podendo está associado ao uso indiscriminado de agrotóxicos. A pesquisa teve como objetivo principal avaliar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, utilizadas para irrigação e consumo humano, situadas nas proximidades dos perímetros de irrigação da região do Baixo Jaguaribe. De acordo com os resultados foram detectados os pesticidas propiconazole, difenoconazole, azoxistrobina, clorpirifós, triazofós e atrazina, os quais pertencem a uma variedade de grupos químicos e diferentes tipos de uso. Os pesticidas propiconazole e difenoconazole apresentando os maiores níveis de concentração detectados (3,84 - 10,14 e 0,33 - 6,93 µg/L, respectivamente). No total de 30 amostras analisadas, o pesticida propiconazole foi o mais detectado (18 amostras), seguido do difenoconazole e clorpirifós. Os pesticidas atrazina, azoxistrobina e triazofós apresentaram menor frequência de detecção. Cerca de 86,6% das amostras apresentaram níveis acima do estabelecido pela comunidade européia, no entanto dentro dos padrões brasileiros (resolução CONAMA 357/2005, CONAMA 396/2008 e Portaria 518/2004).

**PALAVRAS-CHAVE:** contaminação, pesticida, Baixo Jaguaribe, recursos hídricos, qualidade.

### INTRODUÇÃO

O controle da qualidade da água tem sido uma preocupação dos órgãos governamentais que gerenciam a saúde pública. A utilização intensiva de agrotóxicos, que são compostos utilizados para o controle de pragas na agricultura, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo em águas superficiais.

O consumo de agrotóxicos no Brasil, cresceu bastante nas últimas décadas. Desde 2008 o país é considerado o maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola (SINDAG), em 2009 as indústrias de defensivos negociaram um volume total de 1,06 milhão de toneladas (no ano anterior haviam sido comercializados 986,5 mil toneladas). Isso equivale a uma utilização de 22,3 quilos de defensivos por hectare na safra 2009/10, um volume 7,8% maior do que o teria sido aplicado em 2008/9 (20,7 quilos por hectare).

Segundo o Ministério da Saúde, mais de 400.000 pessoas são contaminadas por agrotóxicos ao ano no país, embora haja uma grande sub-notificação. De cada oito trabalhadores agrícolas examinados no Brasil, há pelo menos um caso de intoxicação aguda. Para cada caso, constatado em hospitais e ambulatórios, deve haver cerca de 250 vítimas não registradas (Bedor, 2008). Porém, mesmo com o aumento do conhecimento sobre os riscos causados pelos agrotóxicos, diversos casos de contaminação continuam acontecendo (Martinez, 2000; Gomes, 2001; Rissato, 2004; Armas, 2007; Marchesan, 2007).

A região do Baixo Jaguaribe representa uma das principais áreas de fruticultura do Estado do Ceará, onde encontra-se inserido importantes Perímetros Públicos de Irrigação, tais como o Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, Tabuleiro de Russas, Morada Nova e Jaguaruana. A produtividade do arranjo é bastante satisfatória devido a diversos fatores como, por exemplo, a elevada qualidade do solo, a existência de sol o ano inteiro, a disponibilidade de água do Rio Jaguaribe, uso de tecnologia adequada etc. São cultivados uva, acerola, manga, caju, maracujá, abacaxi, melão, tomate, milho, feijão, algodão, banana, capim (sorgo) e limão. O Perímetro abrange parte dos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré, segundo maior produto de melão do Brasil.

Diversas reportagens recentes, tem sido noticiados na imprensa local, relatando casos de contaminação em águas e alimentos, além do crescente número de casos de câncer, a qual pode está relacionada ao uso indiscriminado de agrotóxicos na região. Muitos dos poços e reservatórios encontram-se situados nas proximidades das lavouras, as quais utilizam máquinas dedetizadoras, que capturam o solvente para misturar aos pesticidas a serem espalhados nas plantações da área. A situação se torna mais crítica caso esteja realmente havendo uso inadequado dos produtos e estes estejam prejudicando a saúde da população.

No Brasil, o Controle da Qualidade de água para consumo humano é feito através da Portaria 518/2005 do Ministério da Saúde, a qual define os parâmetros físico-químicos, microbiológicos e o limite máximo permitido de 22 tipos de agrotóxicos, dentre outros. No entanto, com base na grande diversidade química de princípios ativos, as quais são aplicados na agricultura, se torna necessária o estudo mais específico dos produtos que vem sendo aplicados no Perímetro de Irrigação para se avaliar a qualidade dos corpos hídricos, principalmente aquelas destinadas ao consumo humano.

O principal objetivo do trabalho foi avaliar qualidade das águas, através do monitoramento dos níveis de agrotóxicos e de parâmetros físico-químicos, tais como pH, temperatura, condutividade e sólidos dissolvidos (SD).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Local de estudo e coleta das amostras

O Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi encontra-se situado na Chapada do Apodi, abrangendo parte dos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré. Neste estudo foram selecionados 7 pontos do canal e de reservatórios que abastecem comunidades como Tomé, Santa Maria e Tabuleiro. Também foram selecionados 8 poços de acordo com as áreas mais susceptíveis a contaminação por agrotóxicos.

As coletas foram realizadas no mês de Nov/2009 e Mar/2010 com o apoio logístico da Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos (COGERH). No momento das coletas foi utilizada uma sonda paramétrica modelo YSI 6820 para análise de pH, temperatura e condutividade elétrica. A sonda foi previamente calibrada e no momento da análise era inserida no recipiente contendo amostra para obtenção dos valores dos parâmetros físico-químicos. Após a análise a amostra era descartada e a sonda lavada com água destilada.

Para determinação de agrotóxicos, foram coletadas 1 L de amostra, as quais foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas sob refrigeração até o momento da análise.

### Método de análise de agrotóxicos em águas

Os pesticidas *Molinato*, *Atrazina*, *Paration Metil*, *Fenitrothion*, *Malation*, *Clorpirifós*, *Pendimetalina* e *Triazofós* foram extraídos através da técnica de microextração em fase sólida (SPME), usando fibra de PDMS 100µm e posteriormente analisados por GC-MS (Shimadzu, modelo QP2010). Para separação dos compostos foi utilizada a coluna RTX-5MS 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm. As temperaturas da fonte de ionização e da

interface foram 200° C e 280° C, respectivamente. A rampa de temperatura teve início a 100° C, aumentando 10° C/min até 150° C, em seguida 5° C/min até 230° C e 30° C/min até 280. Foi injetado 2 µL de amostra, modo splitless, com linner para SPME, utilizando hélio como gás de arraste, fluxo 1 mL/min.

Já os pesticidas *Bentazona*, *Azoxistrobina*, *Propiconazole* e *Difenoconazole* foram inicialmente pré-concentrados através de extração em fase sólida (SPE) utilizando sistema Manifold Supelco e cartuchos C18 (500 mg/6 mL). Um volume de 250 mL de amostra foram percolados através dos cartuchos e eluídos com 1 mL de metanol, para então serem analisados no HPLC (marca Gilson). Foi utilizado gradiente de concentração com Acetonitrila e Acido fosfórico 0,1% e comprimento de onda 220 nm.

## RESULTADOS

### Análise dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos pH, temperatura, condutividade e Sólidos totais dissolvidos foram medidos nas amostras no momento da coleta para se ter um controle da qualidade durante os diferentes períodos.

A determinação do pH indica a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. Valores de pH elevado podem estar associados ao processo de eutrofização, afetando a vida aquática, além de provocar incrustações nas tubulações de água. A variação do pH também influencia no equilíbrio de compostos químicos.

A figura 1 mostra os resultados dos valores de pH das águas superficiais e subterrâneas, durante as duas coletas. De acordo com os resultados observa-se que o pH do canal tem tendência a ser alcalino (pH>8). Apesar do pH das águas superficiais apresentaram elevadas, variando de 8,0-9,4, mantiveram-se dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria MS 518/2004 (6,0-9,5). O pH das águas subterrâneas se manteve mais baixo entre (6,9-8,0) durante todas as coletas.

Em relação a temperatura, as amostras mantiveram valor entre 29-32°C, sendo verificada em media variação de aproximadamente 2°C de uma coleta para outra. Segundo Piveli 2006, o aumento da temperatura provoca o aumento das velocidades das reações, facilitando a degradação dos compostos orgânicos.

A condutividade expressa quantitativamente a capacidade de conduzir corrente elétrica esta relacionada com a presença de substâncias dissolvidos na água, sendo dependente da temperatura. Águas subterrâneas apresentaram maiores valores de condutividade (969-1943 µS/cm), devido a dissolução de sais presentes no solo da região (jandaíra e açu). Os valores de STD das amostras 08, 09, 10 e 11 se apresentaram acima do exigido pela Portaria 518/2004 do MS (1000 mg/L), sendo as demais dentro do permitido.

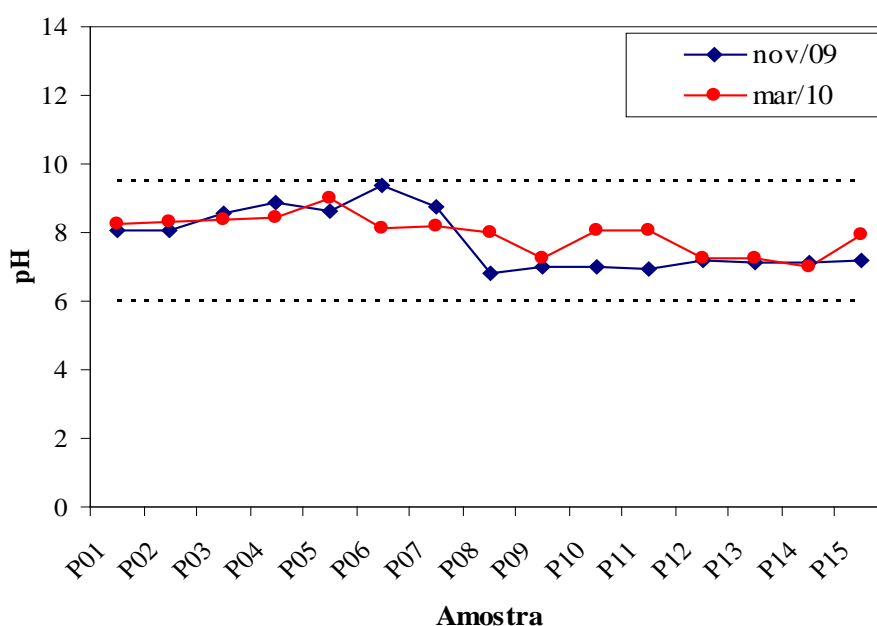


Figura 1- Resultados dos valores de pH (a) obtidos em duas coletas.

Tabela 1- Resultados dos valores de condutividade e STD obtidos nas duas coletas.

Amostra	Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )		STD (mg/L)	
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2
P01	266	277	184	193
P02	265	280	184	196
P03	262	279	182	195
P04	260	278	181	194
P05	262	278	184	193
P06	253	277	175	200
P07	259	286	178	199
P08	1520	1460	1050	1023
P09	1652	1701	1140	1192
P10	1953	1814	1358	1269
P11	1685	1531	1194	1071
P12	989	969	689	675
P13	913	879	639	609
P14	1150	1150	807	790
P15	1163	1437	813	1000

#### Análise dos resíduos de agrotóxicos

Foram monitorados 12 pesticidas em 7 pontos do canal e de reservatórios e 8 poços (50-90 m) utilizados para abastecimento humano, localizados nos municípios de Quixeré e Limoeiro, situados em áreas de possível influência do Perímetro Irrigado Jaguaribe/Apodí. Dentre as amostras encontram-se poços utilizados pela prefeitura, para o abastecimento de comunidades e escolas públicas, e alguns particulares utilizados para consumo humano e irrigação.

De acordo com os resultados (tabela 2), de 30 amostras analisada 26 apresentaram contaminação por algum tipo de agrotóxico (cerca de 86,6%). Foram detectados 6 tipos de princípios ativos: propiconazole, difenoconazole, azoxistrobina, clorpirifós, atrazina e triazofós, os quais pertencem a uma variedade de grupos químicos e diferentes tipos de uso.

Os pesticidas propiconazole e difenoconazole estiveram presentes em águas superficiais e subterrâneas nas duas coletas, apresentando os maiores níveis de concentração detectados (3,84 – 8,26 e 0,33 – 3,32  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente). Segundo Marinho (2010), Difenoconazole tem sido aplicado no cultivo do banana, através de pulverizações aéreas na região da Chapada do Apodi.

Os pesticidas azoxistrobina e triazofós estiveram presentes apenas na primeira coleta. A partir da segunda coleta verificou-se o surgimento de contaminação pelos pesticidas clorpirifós e atrazina, porém com menores níveis de concentração. Os pesticidas molinato, malation, pendimentalina, e bentazona, fenitroton e paration metil não foram detectados nas amostras analisadas.

Segundo relatório da Cogerh (2009), amostras de águas de poços analisadas em 2008 revelaram indícios de contaminação por propiconazole, além de outros pesticidas, tais como ciromazina, flutriazol, diazinona e ametrina. Atrazina por ser um dos pesticidas mais aplicados no país, tem sido frequentemente detectado em águas. Barreto (2006) detectou atrazina em poços monitorados na região de Tinguá, no Estado do Ceará, em concentrações de até 9,95 $\mu\text{g/L}$ .

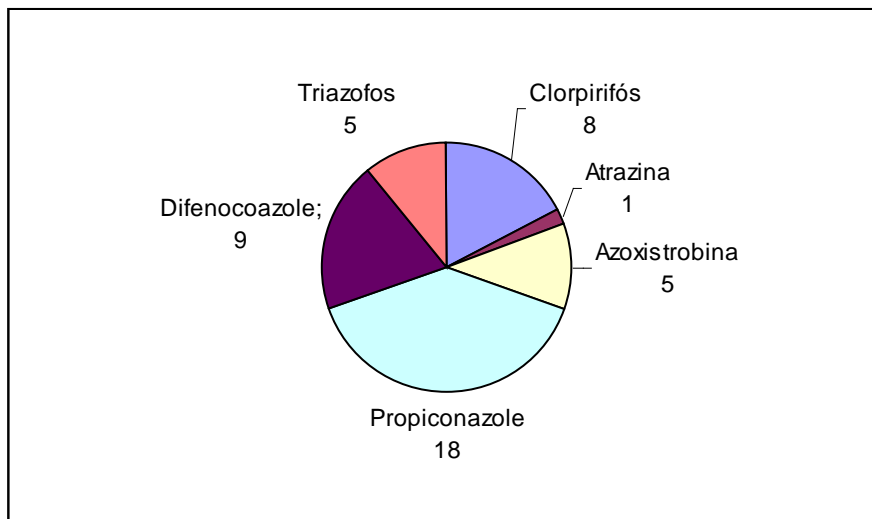
Em relação a frequência dos pesticidas, a Figura 02 mostra que no total de 30 amostras analisadas, o pesticida propiconazole foi o mais detectado (18 amostras), seguido do difenoconazole, clorpirifós. Os pesticidas Azoxistrobina, Atrazina e Triazofós apresentaram menor frequência de detecção.

Para se caracterizar os riscos para a saúde humana com respeito à potabilidade da água para consumo, pode-se usar padrões internacionais ou o padrão geral de qualidade de água para consumo humano da Comunidade Européia, que é limite de 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cada agrotóxico e de 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o conjunto de agrotóxicos detectados. Outro indicador de risco pode ser o valor máximo permitido específico para alguns agrotóxicos estabelecidos segundo a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, CONAMA 357/2005 e CONAMA 396/2008.

Apesar da legislação brasileira não estabelecer limites máximos para alguns dos pesticidas detectados, os níveis podem ser considerados elevados se forem considerados os limites estabelecidos pela comunidade européia. Isso torna o quadro preocupante, sendo necessário um estudo mais abrangente pelos órgão competentes para que sejam providenciadas mitigadoras para evitar o aumento da contaminação.

Tabela 2- Resultado da análise de agrotóxicos para águas superficiais e subterrâneas

CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DE AGROTÓXICO (µG/L)		
AMOSTRA	NOV/2009	MAR/2010
<i>Água Superficial</i>		
P01	Triazofós 6,56 µg/L Propiconazole 5,72 µg/L	Propiconazole 3,84 µg/L Clorpirifós 0,39 µg/L
P02	Azoxistrobina 1,12 µg/L	Propiconazole 8,26 µg/L Clorpirifós 0,40 µg/L
P03	Propiconazole 5,15 µg/L	Propiconazole 7,01 µg/L
P04	Azoxistrobina 1,10 µg/L	Propiconazole 5,43 µg/L
P05	Triazofós 2,55 µg/L Azoxistrobina 1,36 µg/L Propiconazole 7,70 µg/L	Propiconazole 4,81 µg/L Difenoconazole 2,76 µg/L Clorpirifós 0,52 µg/L
P06	Triazofós 6,91 µg/L Azoxistrobina 1,16 µg/L Difenoconazole 0,45 µg/L	Propiconazole 5,14 µg/L Difenoconazole 2,69 µg/L
P07	Propiconazole 5,90 µg/L	Propiconazole 4,58 µg/L Difenoconazole 2,68 µg/L Clorpirifós 0,53
<i>Água Subterrânea</i>		
P08	<LD	Clorpirifós 0,38 µg/L
P09	Propiconazole 4,00 Difenoconazole 0,40 µg/L	Propiconazole 4,73 µg/L
P10	Difenoconazole 0,33 µg/L	Difenoconazole 3,32 µg/L Clorpirifós 0,36 µg/L
P11	Triazofós 7,74 µg/L Azoxistrobina 1,17 µg/L	Propiconazole 4,41 µg/L Difenoconazole 2,61 µg/L Clorpirifós 0,44 µg/L Atrazina 0,13 µg/L
P12	Propiconazole 5,91 µg/L	Propiconazole 4,47 µg/L Difenoconazole 2,61 µg/L Clorpirifós 0,73 µg/L
P13	<LD	<LD
P14	Propiconazole 7,69 µg/L	Propiconazole 6,19 µg/L
P15	Triazofós 2,27 µg/L	<LD



**Figura 2- Resultado das análises de agrotóxicos da primeira coleta em águas superficiais e subterrânea**

## CONCLUSÕES

A análise dos parâmetros físico-químicos mostram que o pH das amostras de águas do canal do DIJA tendem a ser alcalinas ( $\text{pH} > 8$ ) e o pH dos poços (6,4-8,0) mantiveram-se dentro dos padrões de potabilidade. A temperatura das amostras mantiveram valor entre 27-35°C, sendo verificada em média variação de aproximadamente 2°C de uma coleta para outra.

Os dados de condutividade mostraram que amostras de águas do canal e do reservatório, apresentaram valores de condutividade bem inferiores (entre 253-286  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) as encontradas nas amostras de poços (969-1943  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Os valores de STD de algumas amostras (08, 09, 10 e 11) se apresentaram acima do exigido pela Portaria 518/2004 do MS (1000 mg/L), sendo as demais dentro do permitido.

A análise de agrotóxico em água indicam contaminação por 6 princípios ativos: propiconazole, difenoconazole, azoxistrobina, clorpirifós, triazofos e atrazina, os quais pertencem a uma variedade de grupos químicos e diferentes tipos de uso. De 30 amostras analisada 26 apresentaram contaminação por algum tipo de agrotóxico (cerca de 86,6%).

Verificou-se que cerca 86,6% das amostras apresentaram níveis acima do estabelecido pela comunidade européia, no entanto dentro dos padrões estabelecidos pelas legislações brasileiras. Porém isso não deve ser considerado como uma justificativa para permitir a degradação da qualidade da água para consumo humano até esses limites.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, E. P. B.; ABAKERLI, R. B.; Diagnóstico Espaço Temporal da Ocorrência de Herbicidas nas Águas Superficiais e Sedimentos do Rio Corumbataí e Principais Afluentes, Quim. Nova, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.
2. BARRETO, F. M. S.; ARAÚJO, J. C.; Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no Município de Tianguá, Ceará. Tese. Universidade Federal do Ceará, 2006
3. BEDOR, C. N. G.; Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos empregados na fruticultura e sua implicação para a vigilância da saúde Tese de Doutorado, Fundação Oswaldo Cruz, Recife, 2008.
4. GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L.; Ocorrência do herbicida tebutiuron na água Subterrânea da microbacia do córrego espraído, Ribeirão preto – SP. Pesticidas: Mecanismo de Ação, Degradação e Toxidez. Pesticidas: R. ecotoxicol. e meio ambiente, v 11, p.65-76, 2001

5. MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; ÁVILA, L. A.; CAMARGO, E. R.; MACHADO, S. L. O.; MACEDO, V. R. M.; Rice herbicide monitoring in two brazilian rivers during the rice growing seaso, *Sci. Agric.*, v. 64, n.2, p.131-137, 2007
6. MARINHO, A. M. C. P. Contextos e Contornos da modernização agrícola em municípios do Baixo Jaguaribe-CE: o espelho do desenvolvimento e seus reflexos na saúde, trabalho e ambiente, São Paulo, 2010. Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo
7. MARTINEZ, R.C. *et al.* Evaluation of surface and ground water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *Journal of Chromatography A*, v. 869, n. 1, p. 471-480, 2000.
8. RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M.; Determinação de Pesticidas Organoclorados em Água de Manancial, Água Potável e Solo na Região de Bauru (SP), *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004