

RESÍDUOS DE PESTICIDAS CLORADOS EM ÁGUAS (1)

CHLORINATED PESTICIDE RESIDUES IN WATER

WALKYRIA H. LARA (2)
HELOISA H.C. BARRETO (2)

SUMMARY

LARA, W.H. & BARRETO, H.H.C. — Chlorinated pesticide residues in water. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32: 69-74, 1972.

Chlorinated pesticide residues were determined by gas liquid chromatography with electron capture detector in 59 water samples received for chemical examination of potability at the Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, Brazil. The results indicate presence of BHC residues (alpha, beta and gama isomers) in all samples examined; DDT was found only in 3 samples and traces of aldrin in just one. The levels found indicate that contamination by these pesticides in waters of São Paulo, S.P., Brazil, is not very great at the present.

INTRODUÇÃO

A utilização de um número crescente de substâncias químicas altamente tóxicas, para combater as pragas e doenças na agricultura e na pecuária, melhorou e aumentou a produção de alimentos mas trouxe como consequência a contaminação dos mesmos, os quais, ingeridos pelo homem, podem causar perturbações em sua saúde. Dados sobre resíduos de pesticidas clorados são de grande importância, por serem estes compostos os mais persistentes, tanto na água como no solo, nas plantas e animais e também porque sua degradação origina metabolitos também tóxicos e persistentes. Com os compostos fosforados, bastante tóxicos, a decomposição é mais rápida e seus derivados não são tão tóxicos quanto eles.

A contaminação em águas pode ocorrer pela aplicação direta de pesticidas em superfícies de córregos e rios, como já se verificou por ocasião do combate às larvas de "borrachudos" (*simulideo*s) em regiões do litoral de São Paulo. Amostras colhidas a 500 metros do local de aplicação de BHC, após 14 dias, possuíam ainda um teor de lindana (isômero gama

BHC) de 0,07 mg/l (ALMEIDA²).

O carreamento, pelas águas de chuva, das partículas de solos tratados por pesticidas é a maior causa de contaminação dos córregos, rios e finalmente do mar. Os organismos aquáticos, peixes e crustáceos apresentam sempre resíduos de pesticidas clorados em níveis bem mais altos que os da água em que vivem, razão pela qual têm servido como verdadeiros "controles" em grande número de estudos de bacias hidrográficas, estuários de grandes rios e águas costeiras^{4,5,6,7,8,12,14,15}.

Antes mesmo que as águas de chuva atinjam as superfícies tratadas, elas já podem estar contaminadas pelas partículas carregadas pelos ventos. Análises realizadas na Inglaterra com amostras de água de chuva coletadas durante um ano em diversas regiões revelaram a presença de alfa BHC, Dieldrin, pp'DDT, p'DDE e pp'TDE em concentrações da ordem de parte por 10¹¹ e por 10¹² partes (TARRANT & TATTON¹⁶).

Nos lençóis aquáticos subterrâneos, é de se esperar uma contaminação bastante baixa, pois dificilmente os pesticidas aplicados ao

(1) Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz.

Apresentado na 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, São Paulo, julho 1972.

(2) Do Instituto Adolfo Lutz.

solo atingiriam os lençóis profundos, e os mais persistentes, como os clorados, são os que migram mais lentamente no solo¹¹.

Como parte da população de São Paulo ainda utiliza poços para seu abastecimento e afim de avaliar o grau de contaminação por pesticidas clorados, em águas da região, analisamos amostras de águas de poços, nascentes, de superfícies, e da rede de abastecimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Cinquenta e nove amostras colhidas por técnicos especializados da Seção de Águas do Instituto Adolfo Lutz, para exame químico de potabilidade, no município de São Paulo e regiões próximas, foram analisadas afim de se determinar resíduos de pesticidas clorados. Dentre elas, 23 amostras são de águas de poço, 13 de águas de nascentes, 11 de poços semi-artesianos, 9 de águas de superfícies (rios, represas, lagos) e 3 da rede de abastecimento.

O método empregado para análise consistiu de extração direta dos resíduos de pesticidas clorados, com solvente orgânico, seguido da concentração dos extratos em evaporador Kuderna-Danish e determinação por cromatografia gasosa com detector de captura eletrônica.

Extração — 500 ml da amostra foram extraídos em funil de separação, com torneira de teflon, com 4 porções sucessivas de éter de petróleo 30–60°C. Os extratos foram secados passando-os por uma coluna de sulfato de sódio anidro, granulado (aproximadamente 5 cm de altura e 2 cm de diâmetro) e concentrados em evaporador Kuderna-Danish até 5 ml. Retirado o tubo receptor, a evaporação foi completada sob corrente de nitrogênio e imediatamente dissolvido o resíduo com benzeno p.a. até o volume de 5 ml. Esta solução foi usada para a cromatografia a gás.

Os solventes e as condições de cromatografia seguiram as especificações descritas em "Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos"⁹ e em trabalhos anteriores^{1,10} que são iguais aos recomendados pelos métodos oficiais da A.O.A.C.³. Tratando-se de amostras de "águas potáveis", límpidas, não houve problemas de análise de sedi-

mento nem necessidade de "clean up".

A identificação dos picos dos cromatogramas foi feita por comparação dos tempos de retenção com padrões submetidos às mesmas condições de análise. Duas colunas, uma de QF₁ — DC 200 e outra de OV 225 foram usadas para confirmação dos resultados. A determinação quantitativa foi feita pelo método de comparação de áreas. Valores abaixo de 0,001 miligrama por litro (mg/l) foram considerados "traços" e 0,000, não aparecimento de pico no processo empregado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resíduos de BHC (isômeros alfa, beta e gama) foram encontrados em todas as amostras analisadas: alfa BHC em valores abaixo de 0,001 mg/l (traços) e beta mais gama BHC em valores oscilando em torno de 0,002 mg/l. A soma alfa mais beta mais gama BHC foi considerada como BHC total. Em três amostras foram encontrados resíduos de DDT e apenas uma apresentou traços de Aldrin.

Não há grande variação entre os valores encontrados.

Para o BHC total, as concentrações encontradas são da ordem de 0,002 mg/l, excluindo-se um valor esporadicamente alto de um poço semi-artesiano (0,014 mg/l).

A "Comissão Consultiva sobre o Uso de Padrões para Água Potável", do Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos, recomenda uma concentração de 0,056 mg/l como limite para Lindana e 0,042 mg/l para DDT (estas recomendações não estão ainda oficialmente adotadas)¹⁷.

Considerando o efeito cumulativo de tais resíduos em organismos e que os processos de tratamento de águas para abastecimentos não são efetivos na remoção de resíduos de pesticidas na ordem de grandeza em que são encontrados¹³, é necessário manter um controle contínuo dos níveis de resíduos apresentados pelas águas de abastecimento da população, embora os resultados encontrados até o presente não sejam altos.

Os quadros I, II, III, IV e V resumem os resultados obtidos e indicam a procedência das amostras, especificando quando possível sua localização.

QUADRO I

Resíduos de pesticidas clorados em águas de nascentes

Nº	Procedência	Exame Químico Potabilidade	BHC total mg/l	DDT mg/l
1	Suzano	potável	0,001	0,000
2	São Roque	potável	0,002	0,000
3	São Paulo	potável	0,003	0,000
4	Sta. Branca	potável	0,002	0,000
5	Apiai	potável	0,001	0,000
6	Sta. Branca	potável	0,002	0,000
7	São Paulo	potável	0,002	0,000
8	Itaquera	potável	0,001	0,000
9	Rio Claro	potável	0,002	0,000
10	Votorantim	potável	0,001	0,000
11	Embu	não potável	0,003	0,000
12	São Paulo	não potável	0,001	0,000
13	Juquitiba	não potável	0,002	0,000

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma

QUADRO II

Resíduos de pesticidas clorados em águas de poços semi-artezianos

N.º	Procedência	Exame Químico Potabilidade	BHC total mg/l	DDT mg/l
1	Jaçanã	potável	0,002	0,000
2	Diadema	potável	0,001	0,000
3	Mauá	potável	0,002	0,000
4	Mauá	potável	0,001	0,000
5	Ipiranga	potável	0,014	0,012
6	Cotia	potável	0,004	0,000
7	Vila Maria	não potável	0,002	0,000
8	Vila Maria	potável	0,004	0,000
9	Centro S.P.	potável	0,005	0,001
10	S. Bernardo	não potável	0,003	0,000
11	S. Bernardo	potável	0,003	0,000

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma

QUADRO III

Resíduos de pesticidas clorados em águas de poços

N.º	Procedência	Exame Químico Potabilidade	BHC total mg/l	DDT mg/l
1	São Miguel	potável	0,003	0,000 *
2	Pedreira	potável	0,004	0,001
3	Sta. Cecília	potável	0,001	0,000
4	Jacareí	não potável	0,002	0,000
5	Aeroporto	potável	0,003	0,000
6	Diadema	potável	0,002	0,000
7	Itapeirica	potável	0,005	0,000
8	Jardim Humaitá	não potável	0,005	0,000
9	Jabaquara	não potável	0,001	0,000
10	Amparo	—	0,001	0,000
11	Amparo	—	0,001	0,000
12	Amparo	—	0,001	0,000
13	São Paulo	não potável	0,001	0,000
14	São Paulo	potável	0,001	0,000
15	São Paulo	não potável	0,005	0,000
16	Sto. Amaro	não potável	0,001	0,000
17	Diadema	potável	0,003	0,000
18	Itaberaba	potável	0,002	0,000
19	São Paulo	—	Tr	0,000
20	São Miguel Paulista	potável	0,001	0,000
21	São Paulo	não potável	0,002	0,000
22	Juquitiba	não potável	0,002	0,002
23	São Paulo	potável	0,002	0,000

* = Amostra com traços de Aldrin
 0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma
 Tr = Traços – valores abaixo de 0,001 mg/l

QUADRO IV

Resíduos de pesticidas clorados em águas de superfície

Nº	Procedência	Exame Químico Potabilidade	BHC total mg/l	DDT mg/l
1	Itapetininga (Rio)	potável	0,002	0,000
2	Itapetininga (Rio)	potável	0,002	0,000
3	Apiá (Córrego)	potável	Tr	0,000
4	Interlagos (Lagoa)	não potável	Tr	0,000
5	Atibaia (Represa)	não potável	0,002	0,000
6	Santos (Piscina)	potável	0,001	0,000
7	Piracicaba (Represa)	não potável	0,001	0,000
8	São Paulo (Lagoa)	não potável	0,002	0,000
9	Pirituba (Córrego)	não potável	0,004	0,000

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma
 Tr = Traços – valores abaixo de 0,001 mg/l

QUADRO V

Resíduos de pesticidas clorados em águas tratadas

Nº	Procedência	Exame Químico Potabilidade	BHC total mg/l	DDT mg/l
1	S.A.E.C.	Potável	Tr	0,000
2	S.A.E.C.	Potável	0,001	0,000
3	S.A.E.C.	Potável	0,001	0,000

S.A.E.C. = Superintendência de Águas e Esgotos da Capital

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma

Tr = Traços - valores abaixo de 0,001 mg/l

É difícil uma comparação desses valores com os registrados na literatura, pois as referências disponíveis dizem respeito a Lindana (isômero gama BHC puro), enquanto que o BHC é produto técnico constituído por uma mistura de isômeros, variando de 12 a 30% de isômero gama (único isômero com propriedades inseticidas). De outro lado, os dados são de países onde os pesticidas clorados de maior emprego são o DDT e Lindana.

Agradecimentos

Agradecemos a colaboração do Dr. Mario Campos e auxiliares da Seção de Águas do Instituto Adolfo Lutz, pelas amostras que nos forneceram.

RESUMO

LARA, W.H. & BARRETO, H.H.C. - *Resíduos de pesticidas clorados em águas. Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32: 69-74, 1972.

Os resíduos de pesticidas clorados foram determinados por processos de cromatografia a gás, com detector de captura eletrônica, em 59 amostras de águas de nascentes de poços de superfície, e de algumas tratadas para abastecimento. Os isômeros alfa, beta e gama BHC foram encontrados em todas as

amostras; DDT, em três, e traços de Aldrin, em apenas uma. Os níveis de BHC total (soma dos isômeros) foram da ordem de 0,002 mg/l. Esses níveis mostram que a contaminação existente em águas, na região da capital de São Paulo, não é grande até o momento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, M.E.W. & BARRETO, H.H.C. - *Resíduos de pesticidas clorados em leite, consumido em São Paulo. Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31: 13-20, 1971.
2. ALMEIDA, W.F. - *Poluição ambiental por pesticidas*. São Paulo, 1972. p.6. [Mimioogr.].
Aula proferida durante o Curso de Toxicologia de Defensivos Agrícolas, Instituto Biológico, São Paulo, 3 de abril de 1972.
3. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 11th ed. Washington, D.C., A.O.A.C., 1970.
4. BARTHEL, W.F.; HAWTHORN, J.C.; FORD, J.H.; BOLTON, G.C.; McDOWELL, L.L.; GRISSINGER, E.H. & PARSONS, D.A. - *Pesticides residues in sediments of the lower Mississippi river and its tributaries. Pestic. Monit. J.*, 3: 8-66, 1969.
5. BROWN, E. & NISHIOKA, Y.A. - *Pesticides in selected western streams. A contribution to the National Program. Pestic. Monit. J.*, 1: 38-46, 1967.

6. CASPER, V.L.; HAMMERSTROM, R.J.; ROBERTSON Jr, E.A.; BUGG Jr, J.C. & GAINES, J.L. – *Study of chlorinated pesticides in oysters and estuarine environment of the Mobile Bay area*. U. S. Dept. Health, Education and Welfare, Public Health Service, Bureau of Water and Higiene, Cincinnati, Ohio, 1969, 47p.
7. COHEN, J.M.; PICKERING, Q.H.; WOODWARD, R.L. & VAN HEUVELEN, W. – Effecto of the fish poisons on water supplies. Part 3. Field study at Dickinson. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, 53: 233-246, 1961.
8. HAMMERSTON, R.J.; RUSSEL, R.T; TYO, R.M.; ROBERTSON Jr., E.A.; GAINES, J.L. & BUGG Jr., J.C. – *Study of pesticides in shelfish and estuarine areas of Louisiana*. U.S. Dept. Health, Education and Welfare, Public Health Service, Cincinnati, Ohio, 1967. 26p.
9. INSTITUTO ADOLFO LUTZ – Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos. Definições e considerações gerais. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31: 125-132, 1971.
10. LARA, W.H.; BARRETO, H.H.C. & TAKAHASHI, M.Y. – Resíduos de pesticidas clorados em conservas de carne bovina. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31: 63-70, 1971.
11. LICHTENSTEIN, E.P. – Movement of insecticides in soils under leaching and non leaching conditions. *J. Econ. Ent.*, 51: 380-383, 1958.
12. MODIN, J.C. – Chlorinated hydrocarbon pesticides in California bays and estuaries. *Pestic. Monit. J.*, 3: 1-7, 1967.
13. NICHOLSON, H.P.; GRZENDA, A.R.; LAVER, G.J.; COX, W.S.; & TEASLEY, J.I. – Water pollution by insecticides in an agricultural river basin. 1. Occurrence of insecticides in river and treated municipal water. *Limnol. Oceanogr.*, 9: 310-317, 1964.
14. SMITH, G.E. & ISOM, B.G. – Investigation of effects of large-scale applications of 2,4-D on aquatic fauna and water quality. *Pestic. Monit. J.*, 1: 16-21, 1967.
15. SPARR, B.I.; APPLEBY, W.G.; DeVRIES, D.M.; OSMUN, J.V.; McBRIDE, J.M. & FOSTER, G.L. – Insecticide residues in water ways from agricultural use. In GOUND, R.F., ed – *Organic pesticides in the environment*. Washington, D.C., American Chemical Society, 1966. p.146-162.
16. TARRANT, K.R. & TATTON, J. O.G. – Organochlorine pesticides in rainwater in the British Isles. *Nature* (London), 219: 725-727, 1968.
17. REPORT. Commission on pesticide and their relationship to environmental health. Washington, D.C., 1969. Part I & II, p. 122.

Recebido para publicação em 30 de maio de 1972.