



DETECÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUA SUPERFICIAL E EM COMUNIDADES AQUÁTICAS DE UM RIO RURAL-URBANO

*Giovanna Silva de Oliveira¹, Vitoria dos Santos da Silva¹, Edilaine Corrêa Leite², José Roberto Bello³,
Thaila Fernanda Oliveira da Silva², José Eduardo Gonçalves^{3,4}*

¹Acadêmica do Curso de Biomedicina, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. giovanamariano005@gmail.com;
v.silva.ss.santos@gmail.com.

²edilainecl16@gmail.com; thailaf.silva@gamil.com

³Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - PPGTL, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. jrbellobello@gmail.com.

⁴Orientador, Docente, Pesquisador, Bolsista Produtividade do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI.
jose.goncalves@unicesumar.edu.br

RESUMO

Diversos estudos relatam que o uso indiscriminado de pesticidas vem causando danos tanto para a saúde humana, quanto para o meio ambiente. Os corpos d'água que são de suma importância para a manutenção da vida e pelo sucesso da agricultura sofrem com a presença de pesticidas. Estudos apontam que a presença desses abrasivos químicos pode diminuir ou até mesmo extinguir as comunidades aquáticas. Tendo em vista a importância das comunidades aquáticas esse estudo tem como objetivos determinar e quantificar as concentrações de pesticidas, em um rio urbano em diferentes pontos ao longo do seu curso e relacionar seus efeitos sobre as comunidades aquáticas. As amostras foram coletadas em quatro pontos do rio Pirapó, que é responsável pelo abastecimento de 33 municípios do estado do Paraná. As amostras foram encaminhadas para o LIABQ (Laboratório interdisciplinar de análises Biológicas e Químicas), onde foram submetidas a análise em CG-MS (cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas) para a detecção dos pesticidas, já as comunidades aquáticas foram contadas em câmara de sedimentação Sedgwick-Rafter. Os resultados obtidos a partir das análises do CG-EM demonstraram a presença de nove (9) compostos tóxicos a saúde humana e ao meio ambiente, dentre eles o mais nocivo é o toxafeno, que apesar de proibido foi encontrado tanto na água quanto nos peixes. Outro resultado encontrado foi a predominância de tecamebas entre os organismos da comunidade zooplânctônica, o que pode indicar que indivíduos com mecanismos de proteção tendem a suportar um meio mais tóxico.

PALAVRAS-CHAVE: Bioindicadores; Corpos d'água; Nocividade; Qualidade de água; Rio Pirapó.

1 INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas para controle de pragas e otimização da produção agrícola vem aumentando consideravelmente nos últimos anos (FARIA; FASSA; FACCHINI, 2007). Políticas que incentivam o uso desses agentes químicos facilitam o uso irresponsável e nocivo, tanto para saúde humana quanto para a natureza (FARIA; FASSA; FACCHINI, 2007)

Rios e riachos que ficam em áreas rurais sofrem com os efeitos dos pesticidas diretamente, a ausência de mata ciliar e o uso indiscriminado junto a falta de informação da população as margens faz com que os corpos d'água abriguem grandes quantidades de veneno (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014). Os pesticidas são responsáveis diretos na contaminação de águas, tanto parciais quanto subterrâneas (MARTÍNEZ VALENZUELA et al., 2019). É sabido há anos a importância da água, uma vez que esse elemento é essencial para a manutenção da vida no planeta (ZHANG et al., 2020) A contaminação dos corpos d'água afeta diretamente a saúde humana, animais e a microfauna aquática (ARISEKAR et al., 2019; SAH; BAROTH; HUSSAIN, 2020)

As comunidades aquáticas são compostas por diversos organismos, como: bactérias, algas, protozoários, zooplâncton, peixes etc. (ESTEVES, 2011). Nos ambientes aquáticos as comunidades



são responsáveis pela produção, filtragem e decomposição de nutrientes (ESTEVES, 2011), participam ativamente das cadeias tróficas e são utilizados como bioindicadores de qualidade de água (MADONI; BRAGHIROLI, 2007). Os bioindicadores servem de instrumento para o monitoramento biológico do ambiente (AZEVEDO, 2003). Dado a importância desses organismos aos corpos d'água o objetivo desse estudo é, determinar e quantificar as concentrações de pesticidas, em um rio urbano em diferentes pontos ao longo do seu curso e relacionar seus efeitos sobre as comunidades aquáticas.

2 MATERIAS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO E COLETAS

O rio Pirapó é de suma importância, pois abrange 33 municípios e cerca de 950 mil habitantes, suas águas são destinadas a indústria, agricultura, pecuária e abastecimento público (DA GRAÇA; HÉLIO SILVEIRA, 2020). As amostras de água e das comunidades aquáticas foram coletadas no período de outubro de 2021 a junho de 2022, em quatro pontos de coleta ao longo da bacia do rio Pirapó.

As comunidades aquáticas como protistas e zooplâncton foram coletadas a partir da filtragem de 100 litros de água em uma rede de plâncton de 45 µm de abertura de malha, já os peixes foram coletados com tarrafas. Após a coleta as amostras foram colocadas em frascos de polietileno e fixadas com formaldeído a 4% e os peixes foram mantidos congelados até a análise. As amostras de água para análises de pesticidas foram coletadas em garrafas plásticas de 1 litro e armazenadas sob baixas temperaturas para conservação de suas propriedades, as análises dos dados físico-químicos da água foram realizadas in loco utilizando a sonda multiparâmetros HORIBA U50®.

A extração das amostras de água foi realizada através da utilização do cartucho Agilent Bond Elut Nexus®, que tem a função absorvente e Supelco Visiprep SPE, bomba a vácuo. A extração se deu ao início com um fluxo da água há 10 ml min⁻¹, para absorção do cartucho, que em seguida foi lavado com água deionizada e seco em a vácuo por cerca de 20 minutos para eliminar os resquícios de água. Após essa etapa veio a fase de eluição com 3 ml de acetato de etil e uma de 3 ml de diclorometano. As réplicas finais foram mescladas e concentradas por N₂ fluxo de secagem e ressuspensas em vial de 2 ml de diclorometano.

2.2 MÉTODO DE EXTRAÇÃO QUECHERS

O método QuEChERS é um tipo de extração em fase sólida, utilizado para preparar amostras para suas respectivas análises, esse método é conhecido por ser barato, rápido robusto e seguro, otimizando assim as análises.

O método QuEChERS foi realizado em duas etapas, a primeira começa com a adição de 10 g de material sólido em um tubo tipo Falcon, no caso desse estudo o material sólido utilizado foram as brânquias e os músculos dos peixes capturados nas coletas além do material extraído dos peixes foram adicionados aos tubos 4 g de sulfato de magnésio, 1 g de cloreto de sódio e 15 ml de acetonitrila. Em seguida os tubos foram levados para agitação no vórtex, após 5 minutos de agitação os tubos foram submetidos a um banho ultrassônico por 30 minutos. A próxima etapa foi a de centrifugação a 5000 rpm/m durante 10 minutos. Na segunda etapa a parte líquida obtidas a partir dos processos acima foi transferida para tubos menores que continham 25 mg de MATRIZ



SUPELLEAN PSA SPE, 50 mg de DISCOVERY® DSC- 18 SPE, e 150 mg de sulfato magnésio anidro, estes tubos foram levados para a agitação por 2 minutos e levados para a centrifuga a 8000 rpm/m durante 5 minutos. Ao final desses processos a camada sobrenadante foi separada e transferidas para tubos de ensaio onde as amostras passaram por um processo de evaporação in natura até a obtenção de 1,5 ml para a leitura da amostra no cromatógrafo a gás.

2.3 ANÁLISES LABORATORIAL E DE ÁGUA POR CG-MS (CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS)

Para a análise laboratorial das comunidades aquáticas (protistas e zooplâncton) as amostras foram concentradas em 100 ml, e contadas em câmeras de sedimentação Sedgwick-Rafter para determinar a abundância dos grupos, cada contagem representa 1 ml de amostra, ao fim da contagem a abundancia foi determinada pelos indivíduos por m³ e a riqueza dos grupos é o equivalente ao número de indivíduos em cada unidade amostral, para os peixes foram analisados a quantidade encontrada e os pesticidas encontrados pela análise em CG/MS (cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas).

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo modelo Agilent 7890B com injetor CTC PAL Control, acoplado a um espectrômetro de massa modelo Agilent 5977A MSD, equipado com coluna HP-5MS UI Agilent com fase de 5% de fenil metil siloxano e 30,0 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm de espessura do filme. Após a análise no CG/MS os dados foram processados pelo software MassHunter e analisados qualitativamente pela biblioteca NIST 11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados nas análises realizadas pelo CG-EM apontaram a presença de nove (9) compostos químicos tóxicos para a saúde humana e o do meio ambiente (Tabela 1), dando destaque ao toxafeno, que é um composto altamente nocivo (GÓMEZ, 2018), o que chama atenção é que esse composto não possui produção no Brasil, onde também não tem autorização para uso em atividades agrícolas

Tabela 1: Identificação de resíduos agroquímicos por CG-EM em amostras de água nos diferentes pontos. Os "X" indicam a presença do composto.

Retenção (min)	Porcentagem (%)	Composto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
4.16	14.0	1,3-Dioxolane, 2-heptyl-4-phenyl-	X	X		
4.43	9.36	5-Chloro-2-acetylthiophene	X	X		
4.65	8.49	Mesitileno	X	X	X	X
4.88	11.15	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-	X			
5.60	8.60	Azetidina	X	X	X	X
10.39	29.2	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite	X	X	X	x
4.99	18.2	Toxafeno	X	X	X	X
5.35	9.34	Pirazin	X	X		
4.82	12.8	Adilcarb		X		

Fonte: Produzida pelo autor com base nos dados analisados



O toxafeno também possui um potencial persistente, o que faz com que se acumule no solo, e em animais como peixe (GÓMEZ REYES; LUNA FONTALVO, 2018). Os resultados das análises de peixes também demonstraram a presença do toxafeno e de mais três (3) compostos derivados de pesticidas (Tabela 2).

Tabela 1: Identificação de resíduos de agroquímicos por CG-EM encontrados nas brânquias e músculos de peixes

Retenção (Min)	Probabilidade (%)	Composto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
10.47	88.7	2H-Indeno[1,2-b]furan-2-one, 3,3a,4,5,6,7,8,8b-octahydro-8,8-dimethyl	X			
15.78	4.51	1-Benzoylamino-5-piperidinyl-1-(4-chlorophenyl)pentane		X		
10.53	11.7	Pmp-hydroxyisoxazole, pyridoxamine-5-phosphate-hydroxyisoxazole		X		
4.99	12.3	Toxafeno	X	X	X	X

Fonte: Produzida pelo autor com base nos dados analisados

O gráfico 1 demonstra o número de indivíduos das comunidades aquáticas encontrados nos quatro pontos de coleta, o ponto 1 apresentou três indivíduos do reino protista, sendo eles Tecamebas, sete indivíduos pertencentes ao zooplâncton e dois peixes. O ponto 2 apresentou um maior número de indivíduos do reino protista (22) e de zooplâncton (13), já os peixes se mantiveram com a mesma quantidade que o ponto anterior. No ponto 3 foram encontrados quatro (4) indivíduos representando os protistas, um (1) zooplâncton e três (3) peixe. Por fim o ponto 4 não apresentou nenhum indivíduo pertencente ao zooplâncton, mas em contrapartida esse foi o ponto com o maior número de peixes encontrados.

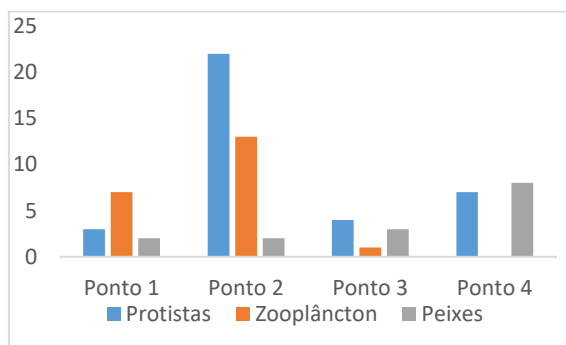


Gráfico 1: Número de indivíduos das comunidades aquáticas encontrados nos três pontos de coleta do rio Pirapó.

Fonte: Produzida pelo autor

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que embora pesticidas como o toxafeno sejam proibidos no Brasil o seu uso ainda é detectado através das análises realizadas, o que gera um alerta, uma vez que, esses produtos são altamente nocivos para a saúde humana. É de suma importância a promoção de campanhas que alertem sobre o uso dessas substâncias perto de corpos d'água e nas plantações. Os ambientes aquáticos como já exposto em diversas pesquisas são extremamente sensíveis à presença de pesticidas, o que leva a redução da biodiversidade aquática, tendo em vista que as comunidades são um "termômetro" para saúde dos ambientes aquáticos, sendo excelentes bioindicadores de



qualidade de água (RAMOS et al., 2018). Outro problema na presença de pesticidas nas águas do rio Pirapó é que este abastece muitas residências, podendo ser responsável pelo aumento de intoxicações registradas pelo SUS nos últimos anos (FARIA; FASSA; FACCHINI, 2007).

5 REFERÊNCIAS

ARISEKAR, U. *et al.* Accumulation of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in fish, water, and sediments in the Thamirabarani river system of southern peninsular India.

Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, v. 11, p. 100194, maio 2019.

AZEVEDO, G. M. Bioindicadores De Qualidade De Água Como Ferramenta Em Estudos De Impacto Ambiental **Related papers**. [S. l: S. n.].

DA GRAÇA, H. C.; HÉLIO SILVEIRA. **Vulnerabilidade à contaminação das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Pirapó**. Paraná. v. 40, 2020.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296–1301, dez. 2014.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 3. ed. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; FACCHINI, L. A. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. (1), p. 25–38, 2007.

GÓMEZ REYES, J. A.; LUNA FONTALVO, J. A. Grupos funcionales microbianos en suelos contaminados con toxafeno en el departamento del Cesar, Colombia. **Luna Azul**, n. 47, p. 98–113, 1 jul. 2018.

MADONI, P.; BRAGHIROLI, S. Changes in the ciliate assemblage along a fluvial system related to physical, chemical and geomorphological characteristics. **European Journal of Protistology**, v. 43, n. 2, p. 67–75, jul. 2007.

MARTÍNEZ VALENZUELA, C. *et al.* Plaguicidas, impacto en salud y medio ambiente en sinaloa (méxico): implicaciones y retos en gobernanza ambiental. **Trayectorias Humanas Trascontinentales**, 2 jul. 2019.

RAMOS, C. I. *et al.* Macroinvertebrados Aquáticos Como Bioindicadores Da Qualidade Da Água Da Bacia Hidrográfica Popuca-Botinhas, Guarulhos (SP) **Revista Geociências UNG-Ser, Guarulhos-SP**. [S. l: S. n.].

SAH, R.; BAROTH, A.; HUSSAIN, S. A. First account of spatio-temporal analysis, historical trends, source apportionment and ecological risk assessment of banned organochlorine pesticides along the Ganga River. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114229, ago. 2020.



ZHANG, B. *et al.* Emission estimation and fate modelling of three typical pesticides in Dongjiang River basin, China. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 113660, mar. 2020.