

Capítulo 9

Amostragem de água para análise de agrotóxicos

*Sonia Cláudia Nascimento de Queiroz, Vera Lúcia Ferracini e
Marco Antônio Ferreira Gomes*

A ocorrência de agrotóxicos e seus produtos de transformação em sistemas aquáticos é uma das maiores preocupações em todo o mundo. Portanto, o monitoramento da água superficial e subterrânea, a fim de verificar se níveis admissíveis de agrotóxicos estão presentes, é de extrema importância.

A seleção de um procedimento de amostragem é a base dos estudos ambientais. A amostragem deve ser representativa e a quantidade de água coletada deve ser suficiente para que represente a variabilidade da amostra. Em alguns casos, o monitoramento mensal é eficiente ao passo que em outros deve ser feito diariamente ou semanalmente. Outro ponto é a variância para cada pesticida que deve ser calculada das sub-amostras. A exatidão da amostragem é o elemento chave, sendo que em muitos casos é obtida de alguma forma aleatória.

Normalmente, o que se faz é obter a amostra composta, por combinação de amostras simples, que é então analisada. Embora a informação da amostra individual possa ser perdida há um ganho de informação global de um ponto de amostragem particular, ou seja, pela combinação de amostras de água os agrotóxicos são enriquecidos, uma vez que mais volume de água é analisado e concentrações muito menores podem ser detectadas (BARCELÓ & HENNION, 1997).

O elemento inicial e talvez o mais crítico de um programa de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em água é o plano de amostragem. Em geral um plano de amostragem deve definir clara e sistematicamente todos os passos requeridos para que a coleta seja a mais representativa possível.

Quanto mais específico for o plano de amostragem menor será a chance de se introduzir erros. Em resumo, o plano de amostragem quando completo deve responder as seguintes questões (BARCELÓ & HENNION, 1997):

- O que queremos saber?
- Por que necessitamos desta informação?
- O que será feito com os resultados?
- Que ação deverá ser tomada?

Normalmente se considera que a parte analítica, com sua sofisticada instrumentação e alto custo, seja considerada como o elemento dominante do programa de monitoramento. Entretanto, de nada adianta ter equipamentos caros e sofisticados em um laboratório, se os resultados obtidos são provenientes de um plano de amostragem equivocado.

Um dos pontos que freqüentemente serve como guia em um plano de amostragem é a informação sobre a persistência e as propriedades físico-químicas do composto que se quer analisar, tais como, solubilidade em água, K_{oc} (coeficiente de partição da matéria orgânica), K_{ow} (coeficiente de partição octanol e água) e pressão de vapor.

O histórico das culturas e dos produtos utilizados são também de extrema importância. Esta informação é básica para se conhecer quais agrotóxicos e metabólitos podem ser determinados a fim de estabelecer o protocolo analítico adequado. Este protocolo deve ser feito especificamente para resolver problemas particulares associados ao local de estudo.

Muitos dos problemas que ocorrem são relacionados à adsorção nos tubos de amostragem, frascos, filtros, materiais suspensos e carbono orgânico coloidal. No caso de frascos, os de cor âmbar são utilizados para evitar a fotodegradação e materiais como o vidro, aço-inoxidável e teflon são recomendados. Para traços de agrotóxicos e de outros tipos de poluentes orgânicos deve-se evitar materiais plásticos que usualmente contém ftalatos. Vidro de borossilicato são amplamente utilizados. A limpeza dos frascos, antes da amostragem, normalmente é feita usando ácido concentrado ou detergente não iônico seguido de água pura e armazenada em um local livre de poeira e vapores. Antes da amostragem, uma lavagem prévia no mesmo local, com a

Amostragem de água para análise de agrotóxicos

água a ser amostrada várias vezes, é requerida, exceto quando é utilizado preservante.

A amostragem de água para análise de agrotóxicos, seja em água superficial ou subterrânea, deve ser filtrada em papel de filtro para evitar que os resíduos orgânicos e demais organismos possam favorecer atividade biológica que venha promover a degradação do produto amostrado. Após a coleta, as amostras devem ser acondicionadas em caixas de isopor ou térmicas para o transporte até o laboratório. Se o tempo de percurso entre o local da coleta e o laboratório for maior que algumas horas, o uso de gelo pode ser uma boa opção.

É conhecido que mesmo se levando em conta todas as precauções necessárias, os frascos utilizados para amostrar e estocar agrotóxicos podem causar perdas por adsorção nas paredes para compostos que tenham valores de $K_{oc} > 10^4$ e 10^5 . Outros aspectos são relacionados aos fatores que afetam a estratégia de amostragem, como por exemplo a variabilidade temporal e espacial.

A coleta de água, seja superficial ou subterrânea, deve preferencialmente ser feita por meio de um coletor apropriado, normalmente do tipo tubular de aço inoxidável, com uma abertura na base para a entrada da água. Com o enchimento do coletor, a abertura se fecha automaticamente devido à própria pressão da água coletada.

9.1. Conservação da amostra

As amostras devem ser preservadas a fim de evitar alterações químicas e biológicas desde a sua coleta até o momento da análise.

Quando nas amostras coletadas tiver apenas uma única classe de agrotóxico, tanto o preservativo quanto o tempo de armazenamento devem ser observados para salvaguardar a integridade das mesmas. Para amostras contendo mais de uma classe de agrotóxicos, devem ser refrigeradas a 4 °C, no escuro, com adição de gotas de solução 0,008% de tiosulfato de sódio (para redução de resíduos de cloreto) e pH ajustado para a faixa de 6-9 com NaOH. As amostras podem ser armazenadas por até 7 dias antes da extração

e 40 dias após a extração. Quando as amostras forem extraídas no período de até 72 h após a coleta o ajuste de pH não é necessário (EPA, 2003).

9.2. Amostragem

9.2.1 Água superficial

A composição química de um líquido em fluxo, como um rio, pode variar de acordo com os parâmetros temperatura, vazão, distância da fonte, dentre outros, sendo que nenhum deles pode ser controlado durante a amostragem.

A amostragem de água superficial para fins de análise de agrotóxicos, deve considerar locais cuja força hidráulica seja mínima ou com movimento bastante lento da água. Aliado a esse aspecto, deve-se também identificar os locais, via escoamento superficial, por onde o produto está chegando no corpo d'água. A amostra deve ser coletada com a boca do frasco de coleta contra a corrente, de modo a minimizar o risco de contaminação da amostra.

De qualquer forma, não se recomenda um monitoramento por períodos prolongados nessas condições, uma vez que o "alto dinamismo" desse ambiente provoca alterações significativas na composição da água em espaços de tempo curtos. Devido a essas condições, costuma-se escolher os lagos, açudes e represas para amostragem. Esses locais também apresentam inconvenientes, principalmente para as moléculas de rápida degradação, principalmente pela ação da luz solar.

A importância desse tipo de amostragem seria então somente nos casos em que houver um evento (derramamento acidental, rompimento de terraços com aporte considerável de enxurradas para o corpo d'água) com grandes possibilidades de alteração e/ou contaminação da água num dado momento, colocando em risco a saúde de pessoas e animais e, em particular, organismos aquáticos.

9.2.2. Água subterrânea

Os agrotóxicos, dependendo das propriedades físico-químicas, podem percolar através do solo, podendo alcançar o lençol freático. Este processo é lento, mesmo em solos arenosos, requerendo várias coletas ao longo do tempo e dentro do período chuvoso.

Quando houver poços, sejam eles rasos (cisternas e cacimbas) ou tubulares profundos (artesianos e semi-artesianos), a coleta pode ser feita diretamente na boca do poço, com o acondicionamento das amostras obedecendo aos mesmos princípios adotados para a água superficial.

Na ausência de poços, deve-se proceder à instalação de tubos coletores de água, tipo piezômetros, em locais que sejam favoráveis ao fluxo subsuperficial da água proveniente da área cultivada. Normalmente, recomenda-se a instalação de vários coletores alinhados e posicionados na direção de maior declividade da área.

9.3. Extração em Fase Sólida de amostras *in situ*

A extração em fase sólida, EFS, tem se mostrado uma técnica efetiva para o preparo de amostras de contaminantes orgânicos em água. Uma das vantagens é prevenir que os analitos sorvidos na coluna se decomponham, e deste modo possam ser armazenados por um período de tempo maior, sem alteração na concentração e na identidade (LISKA & BÍLIKOVÁ. 1998). A EFS é uma das ferramentas mais empregadas para extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas, permitindo que concentrações a níveis muito baixos (traços) sejam detectadas pelos instrumentos. Esta técnica emprega sorventes recheados em cartuchos, nas formas de barril ou seringa, e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna.

Esta técnica possui avanços quando comparada à técnica tradicional da extração líquido-líquido, principalmente com relação à redução da quantidade de solventes e amostras envolvidas em cada extração. Em geral, os procedimentos da EFS envolvem cinco etapas: i) ativação do sorvente para

deixar os sítios ativos disponíveis; ii) condicionamento do sorvente com o solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra; iii) introdução da amostra, quando ocorre a retenção do analito e às vezes de alguns interferentes; iv) limpeza da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito; v) eluição e coleta do analito. A figura 1 mostra a seqüência de um procedimento de extração em fase sólida direcionado para a pré-concentração de analitos e limpeza da amostra (QUEIROZ, 2001).

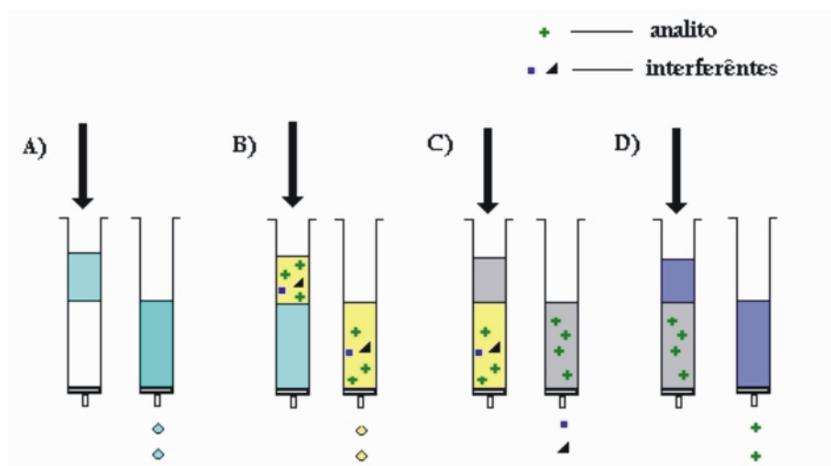


Fig. 1. Esquema de um cartucho de extração em fase sólida (EFS) operando no modo de pré-concentração seguida de *clean-up* de amostra. A) ativação e condicionamento do cartucho; B) aplicação da amostra, com retenção do(s) analito(s) e dos interferentes; C) troca de solvente e eluição dos interferentes; D) troca de solvente e eluição do(s) analito(s).

Esta técnica pode ser usada em programas de monitoramento com a vantagem adicional do transporte dos cartuchos ser muito mais conveniente que o de frascos de vidro.

9.4. Identificação e Registro

Toda e qualquer coleta deve conter informações que permitam a rastreabilidade dos dados gerados (EGLI et al., 2003).

Amostragem de água para análise de agrotóxicos

A ficha de coleta de campo deve conter as seguintes informações:

- Número de identificação da amostra.
- Identificação do ponto de amostragem e sua localização, contendo a latitude e longitude. Um mapa pode ser muito útil para visualizar os pontos de coleta.

Adicionalmente, para alguns tipos de amostra, o exato local da amostragem deve ser especificado, indicando a profundidade ou altura com relação à superfície ou nível do mar;

- data e hora da coleta;
- procedência da água;
- descrição do método de amostragem, incluindo a técnica e equipamento utilizado, tipo de amostras (replicata, espacialmente ou temporariamente compostas);

- medidas de campo (temperatura, condutividade, nitratos e pH). Estas informações são importantes para saber o tipo de água e como a sua composição pode afetar a estabilidade dos agrotóxicos, durante o monitoramento;

- eventuais observações de campo;
- condições meteorológicas nas últimas 24 horas que possam interferir na qualidade da água;
- indicação dos agrotóxicos a serem analisados no laboratório;
- nome do responsável pela coleta e
- nome do solicitante, com telefone para contato.

Referências

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. Sampling of polar pesticides from water matrices. **Analytica Chimica Acta**, v. 338, p. 3-18, 1997.

EGLI, H.; DASSENAKIS, M.; GARELICK, H.; VAN GRIEKEN, R.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; KLASINK, L.; KORDEL, W.; PRIEST, N.; TAVARES, T. Minimum requirements for reporting analytical data for environmental samples. **Pure and Applied Chemistry**, v.75, n. 8, p. 1097-1106, 2003.

EPA – Environmental Protection Agency. **40 CFR Ch.I, 07/01/2003 Edition, Part 136, Tabela I e II.** Washington, 2003.

LISKA, I.; BÍLIKOVÁ, K. Stability of polar pesticides on disposable solid-phase extraction precolumns. **Journal of Chromatography. Series A**, v. 795, p. 61-69, 1998.

QUEIROZ, S. C. N. **Determinação multiresíduos de pesticidas em água por cromatografia líquida de alta eficiência com ênfase em detecção por espectrometria de massas e novos sorventes para extração em fase sólida.** 2001. 153p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.