



## **Indicadores Geoambientais de Qualidade das Águas na Bacia do Córrego Sujo, Médio Vale do Rio Paraíba do Sul, Teresópolis (RJ)**

**Elba dos Santos de Oliveira<sup>(1)</sup>; André de Souza Avelar<sup>(2)</sup>, Izabela Miranda de Castro<sup>(3)</sup> & Ricardo Erthal Santelli<sup>(4)</sup>**

(1)Tecnologista, Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Av. Venezuela, 82 - Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, [elbasant@int.gov.br](mailto:elbasant@int.gov.br). (2) André de Souza Avelar, Prof. Adjunto I, Lab Geo-Hidroecologia, Depto. Geografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Av. Brigadeiro Trompowsk s/n Ilha do Fundão, 21945-970 - Rio de Janeiro, RJ, [andreasavelar@acd.ufrj.br](mailto:andreasavelar@acd.ufrj.br). (3) Izabela Miranda de Castro, EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, Agroindústria de Alimentos, Avenida das Américas, 29501, Guaratiba, 23020-470 - Rio de Janeiro, RJ. (4) Ricardo Erthal Santelli, Prof Titular, Universidade Federal Fluminense (UFF), Depto Geoquímica. Outeiro de São João Batista s/n, Centro, 24020150 - Niterói, RJ – Brasil, [santelli@geoq.uff.br](mailto:santelli@geoq.uff.br)

Apoio: CNPq, FAPERJ

**RESUMO:** As cabeceiras de drenagem do Rio Paraíba do Sul abrigam importantes fragmentos florestais. No entanto, elas são caracterizadas pela ocupação do solo pela agricultura. A contaminação difusa por agroquímicos das águas destas bacias agrícolas indica risco ao meio ambiente e ao consumo humano, uma vez que as águas que drenam estas bacias abastem muitas cidades da Região Sudeste. A bacia hidrográfica do Córrego Sujo, Teresópolis, RJ foi selecionada como exemplo de ocupação do solo em uma área de remanescentes florestais de Mata Atlântica. Este trabalho avaliou a qualidade das suas águas frente aos principais parâmetros de qualidade que enquadram um corpo hídrico segundo o seu uso preponderante. A turbidez e a condutividade explicaram a grande variabilidade da qualidade das águas nos diferentes setores da bacia. No exudório da bacia do Córrego Sujo, no período alta pluviosidade, as águas atingiram valores de turbidez e concentração dos elementos Al, Cu, Fe e Mn que levaram ao seu enquadramento na Classe III segundo classificação do CONAMA 357/05. Os poluentes organoclorados persistentes (POPs) não foram detectados, porém os agrotóxicos organofosforados (OP) diazinon ( $0,88\mu\text{g L}^{-1}$ ), paration metílico ( $13,24\mu\text{g L}^{-1}$ ), malation ( $13,2\mu\text{g L}^{-1}$ ) e cloropirifos ( $>0,047\mu\text{g L}^{-1}$ ) foram detectados após evento de chuva.

**Palavras-chave:** agrotóxicos, organoclorados, organofosforado

### **INTRODUÇÃO**

Documentos recentes sobre a disponibilidade de água doce para abastecimento das economias mundiais relatam o elevado risco de colapso devido à escassez e à poluição (Alley, 2007). Apesar deste fato, ainda hoje, 70% das reservas

de água potável são usadas na agricultura, que é o principal fator de pressão sobre os mananciais em decorrência da sua expansão em direção às áreas de recarga dos aquíferos, além dos riscos de poluição associado a elevada aplicação de insumos agrícolas (FAO, 2007). O processo de expansão das áreas de cultivo e pecuária em direção às encostas florestadas provoca a sua fragmentação e aumento da erosão do solo. Segundo Baird (2002) vários contaminantes são mais facilmente transportados quando adsorvidos às partículas de solo disponibilizado pela erosão.

Uma das características mais importantes deste tipo de manejo do solo é que a partir do momento em que se implantam novas áreas de agricultura, ocorre erosão e o transporte de sedimentos para os canais contribuindo para alteração das propriedades químicas, físicas e biológicas das águas superficiais e subterrâneas (Coelho Neto 2003).

A composição da água em pequenas bacias hidrográficas se altera como resultado do intemperismo químico das rochas, da matriz do solo e da vegetação que cobre o assoalho das florestas. As variações dos volumes de água distribuída em função da sazonalidade do sistema e as alterações de ocupação do solo também serão refletidas nos parâmetros que descrevem a qualidade das águas (Cerný, 1994).

Os principais objetivos do uso de agroquímicos nas lavouras são o aumento do suprimento de nutrientes (fertilizantes), a correção do pH do solo (corretivos) e a proteção das lavouras pelo controle de doenças e pragas (agrotóxicos). Uma vez aplicados na lavoura os agrotóxicos podem atingir todos os compartimentos ambientais: solo, água, ar e biota. Resistentes a degradações químicas, biológicas e fotolítica, alguns destes



poluentes orgânicos são classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Dentre as classes de POPs estão várias famílias de substâncias aromáticas e halogenadas como agrotóxicos organoclorados (OCs) (Grisolia, 2005). A avaliação da contaminação por agrotóxicos dos vegetais cultivados na Região Serrana do Rio de Janeiro mostrou que 37% dos produtos examinados apresentaram contaminação, sendo 14% acima do limite máximo de resíduo permitido, destacando-se o tomate e os vegetais folhosos como o espinafre, couve, brócolis (Castro Farias, 2002).

Em geral, as substâncias orgânicas não podem ser determinadas em matrizes ambientais sem algum tipo de pré-tratamento das amostras. Para isto foram desenvolvidos métodos analíticos para a determinação de poluentes orgânicos com o emprego de métodos multirresíduos de extração, concentração, eliminação de interferentes da matriz e a detecção através de técnicas instrumentais avançadas para a identificação e quantificação (Barcelò, 1997).

## MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo está localizada nas coordenadas 22° 15' - 22° 10' S e 42° 55' – 42° 45' W. Os principais parâmetros avaliados foram temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, turbidez, OCs e OP em amostras selecionadas. As determinações de agrotóxicos OC e OP foram realizadas utilizando os métodos multirresíduos de extração líquido-líquido e extração em fase sólida (US-EPA 3535 A (US-EPA, 2000 e 1998).

A extração em fase sólida (SPE) foi realizada usando discos C18, 500mg (J. T. Baker). Foram utilizados padrões certificados do Laboratório Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Alemanha de a-HCH,  $\beta$ -HCH, lindano, alacloro, heptacloro, metolacloro, aldrin, dieldrin, endrin, a e  $\beta$ -endosulfan, 4,4' DDT, 4,4' DDD, 4,4' DDE, 2,4' DDT, 2,4' DDD e 2,4' DDE, e os organofosforados Diclorvós, Diazinon, Metil-paration, Fenitrotion, Malation, Clorpirifos e Fentoato (pureza > 96 %). A mistura Tetraclorom-xileno e Decacloro-bifenil (200  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> de cada componente em acetona) foi utilizada como controle ou “surrogate” na etapa de recuperação e validação do método. Os solventes, grau resíduo de pesticida, hexano, acetona, diclorometano e metanol utilizados foram adquiridos da TediaBrasil Produtos para Laboratório. O cromatógrafo a gás TRACE Serie 200, fabricado pela Thermo, equipado com os detectores Nitrogênio-Fósforo

(NPD) com as colunas cromatográficas: DB-1701 (14% cianopropil-fenil-86% dimetil polisiloxano) 30m x 0,32mm x 0,25 $\mu$ m; gás de arraste: H<sub>2</sub>; injetor: 225°C; NPD: 300°C; Programa de temperatura: 50°C-130°C (25°C/min); 130°C-250°C (5°C/min), (10min). No modo captura de eletrons (ECD), Coluna: DB-5 (5%fenil-95% dimetilpolisiloxano) 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, H<sub>2</sub> 2,4mL/min; Injetor: 250°C; Detetor: 320°C; Programa de temperatura: 75-210°C (50°C/min); 210-216°C (0,7°C/min); 216 °C -280°C, (21°C/min); 280-300 °C (°C/min); 1  $\mu$ L, Splitless. A determinação de cátions foi realizada por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) JOBIN YVON MODEL ULTIMA-2.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras contemplaram nascentes e exudório de sub-bacias. A saída do Córrego Sujo apresentou variação dos parâmetros em função da sazonalidade das estações, mostrando o marcante efeito dos processos hidroerosivos nos períodos de alta pluviosidade, como pode ser observado pelos elevados valores de turbidez, 27 UNT em julho/04, período de baixa pluviosidade e o valor de 319 UNT em janeiro/05 característico de chuvas intensas. A determinação de cátions não revelou valores acima do permitido para Classe 1 segundo o CONAMA 357/05. Porém, no caso do chumbo foi detectada a presença deste elemento em níveis próximos ao limite permitido, que é de 10  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. Os valores de Pb nos pontos de coleta Pt1RRS (montante sistema agroflorestal, sub-bacia RS) e SRRS (exudório da sub-bacia RS) foram 11 $\mu$ g L<sup>-1</sup> e 9,8 $\mu$ g L<sup>-1</sup> respectivamente. No exudório da bacia do Córrego Sujo, no período de chuvas, as águas atingiram valores turbidez e concentração dos elementos Al, Cu, Fe e Mn que levaram ao seu enquadramento na Classe III. No caso dos elementos-traço, podemos observar a presença de Pb em todos os pontos monitorados, com exceção das nascentes na sub-bacias monitoradas. Pode-se destacar também a presença do elemento Ni nas amostras nos meses de baixa pluviosidade (SCS 06/04 e SCS 07/04) que apresentaram os valores de 4,72  $\mu$ g L<sup>-1</sup> e 4,56  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Em função da grande variabilidade e amplitude dos valores encontrados para os parâmetros estudados, o monitoramento desta bacia rural, demonstrou que a qualidade das águas está comprometida quando compara-se com as águas



de uma área de preservação. No entanto, quando foram verificadas as nascentes do Córrego Sujo, que se encontram em fragmentos de floresta, pode-se observar que em vários aspectos elas preservam características de águas especiais.

A determinação dos poluentes orgânicos foi realizada por padronização externa utilizando curvas de calibração e cinco níveis de concentração. A tabela 1 mostra a faixa de linear trabalho dos POPs pesquisados.

**Tabela 1.** Faixa de linear trabalho dos POPs

Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$ .	POPs - organoclorados
0,2 – 20	HCH e isômeros, DDTs e isômeros
0,2 – 25	Heptacloro, Aldrin, Endrin e Dieldrin
0,4 – 40	Alaclor, $\alpha$ e $\beta$ –Endossulfan
1,0 – 100	Metolacloro

O monitoramento dos OCs foi realizado no período de dois anos com freqüência bimestral. As análises das amostras de água coletadas nos pontos de monitoramento não indicaram a presença dos compostos organoclorados pesquisados acima dos valores estabelecidos pela legislação ambiental, CONAMA 357/05 e do padrão de potabilidade do Ministério da Saúde, Portaria 518/04 do MS.

No caso dos OPs os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) foram determinados a partir da diluição da mistura de padrões em solvente grau resíduo (Tabela 2)

**Tabela 2.** Limites de detecção e quantificação dos agrotóxicos organofosforados

OP	LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$
Diclorvos	0,67	2,23
Diazinon	1,03	3,43
Malation	3,38	11,3
Metil Paration	0,95	3,17

Apesar de identificado, não foi possível a quantificação do metamidofós, pois nas condições de análise houve degradação deste princípio ativo e seu produto de degradação interagiu fortemente com a fase estacionária

Foram realizadas duas campanhas para a determinação dos OPs. A campanha de novembro/05 foi realizada após evento de precipitação intensa e que revelou um alto

comprometimento da qualidade das águas da bacia do Córrego Sujo por OPs (Tabela 3).

**Tabela 3.** Resultado da determinação de OPs em amostras de água do Córrego Sujo.

Amostra	Agrotóxico	Concentração Média <sup>1</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
SRRS	Diazinon	0,88
SRRS	Metil Paration	13,2
SRRS	Metil Paration	10,6
CSRS	Metil Paration	9,18
CSRS	Metil Paration	9,99
SJP	Metil Paration	9,40
SJP	Malation	13,2
SJP	Metil Paration	11,6
CSFSL	Metil Paration	16,9
CSFSL	Metil Paration	7,55
SRFSL	Metil Paration	10,5
SRFSL	Metil Paration	12,1

Devido a alta turbidez das amostras, a extração dos OPs nestas foi realizada pelo método de extração líquido-líquido. O elevado conteúdo de sólidos suspenso e dissolvidos, refletido na elevada turbidez das amostras, contribuiu também para a grande variabilidade dos resultados. Vale ressaltar que tanto neste procedimento, extração líquido-líquido, quanto na extração em fase sólida, as amostras foram analisadas sem pré-filtragem, ou seja, em todos os casos a extração foi realizada na amostra total, mesmo com altos teores de sedimento em suspensão.

A Resolução CONAMA 357/05 lista apenas dois agrotóxicos organofosforados dentre os parâmetros de qualidade das águas de Classe I, o Paration e o Malation, com concentrações máximas permitidas de  $0,04\mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente.

Como podem ser observados na tabela 3, os valores estabelecidos foram violados em todos os casos. Este resultado preliminar da determinação de agrotóxicos organofosforado na bacia do Córrego Sujo mostrou a contaminação das águas superficiais desta bacia agrícola. Principalmente, relacionada aos processos hidroerosivos e ao transporte de sedimento em eventos de alta pluviosidade. Uma nova campanha realizada em maio de 2006 detectou o agrotóxico Cloropirifós acima do limite de detecção ( $> 0,047\mu\text{g L}^{-1}$ ).



## CONCLUSÕES

Este estudo mostrou a importância de um programa de monitoramento da qualidade das águas em áreas agrícolas diante do impacto causado pela expansão agropecuária.

## REFERÊNCIAS

ALLEY, R. et. al, Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers. Paris: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.

BAIRD, C. Environmental Chemistry. 2<sup>nd</sup>. New York: W.H. Freeman and Company, 2002, 557p.

BARCELÓ D.; HENNION, M-C. Trace determination of pesticides and their degradation products in water: techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1997, 542p.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, Natural Resources Management and Environment Department. Disponível em <<http://www.fao.org/>>. Acesso em 15 mar. 2007.

BRASIL, Ministério da Saúde. PORTARIA Nº 518/GM em 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências?Brasília, p. 15. 2004a.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, Secretaria dos Recursos Hídricos, CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005, p. 23.

CASTRO FARIAS M. V. et. al Resíduos de agrotóxicos organofosforados e carbamatos em hortaliças e frutas consumidas no Rio de Janeiro. Projeto SEMADS. Rio de Janeiro: UERJ, 2002. 68 p.

CERNÝ B., CHICHESTER, M. Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research. London: John Wiley & Sons, 1994. 419p

COELHO NETTO, A. L. Evolução de Cabeceiras de Drenagem no Médio Vale do Rio Paraíba do Sul (SP/RJ): Base para um modelo de

Formação e Crescimento da Rede de Canais sob Controle Estrutural. Revista Brasileira de Geomorfologia, v. 4, n. 2, p. 69 -100, 2003.

GRISÓLIA, C. K. Agrotóxicos, mutações, câncer & reprodução. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 2005, 392p