



ENSAIOS CROMATOGRÁFICOS DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO NOS MUNICÍPIOS DO ESTADO DO CEARÁ - PARCERIA NUTEC/SESA

Laís Vilar Albuquerque – laisvilar@live.com

Universidade Federal do Ceará

Rua Santa Rita do Alagadiço, nº 333 ap 53 bl 1- 60.830-355 – Fortaleza - Ceará

Ari Clecius Alves de Lima – ari.lima@nutec.ce.gov.br

Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - NUTEC

Crisiana de Andrade Nobre - crisiana.nobre@nutec.ce.gov.br

Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - NUTEC

Rubens Carius de Castro - rubens.carius@nutec.ce.gov.br

Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - NUTEC

Glauca Maria Reis Norões - glaucian@saude.ce.gov.br

Secretária de Saúde do Ceará

Resumo: Durante o ano de 2015, na Fundação Núcleo de Tecnologia do Estado do Ceará, NUTEC, foram realizadas análises de resíduos de agrotóxicos em amostras de água tratada dos municípios do estado do Ceará. Foram atendidos 184 municípios, dividido em 22 Coordenadorias Regionais de Saúde (CRES). As amostras foram coletadas por funcionários devidamente treinados da Secretária Estadual de Saúde (SESA), e entregues ao laboratório Instrumental de Alimentos (Labcaju). Foram entregues um total de 357 amostras de água. Todas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MS). O método analítico desenvolvido e validado permitiu o monitoramento de 39 tipos de pesticidas, dentre eles, 23 são exigidos pela portaria 2914 do Ministério da Saúde e 16 compostos não são exigidos pela portaria 2914.

Palavras-chave: Agrotóxico, água tratada, consumo humano, armadilha de íons.

CHROMATOGRAPHIC TRIALS OF PESTICIDE WASTE WATER FOR HUMAN CONSUMPTION IN THE MUNICIPALITIES OF THE STATE OF CEARÁ - PARTNERSHIP NUTEC / SESA

Abstract: During the year 2015, in the State of Ceará Technology Center Foundation, NUTEC, pesticide residue analyzes were performed on water samples treated the municipalities of the state of Ceará. 184 municipalities, divided into 22 Regional Coordination of Health (CRES) have been met. The samples were collected by trained staff of Health State Departaent (SESA), and delivered to the laboratory Instrumental Food (Labcaju). They were delivered a total of 357 water samples. All were analyzed by gas chromatography- mass spectrometry (GC / MS) . The analytical method developed



and validated allowed monitoring of 39 kinds of pesticides , among them 23 are required by ordinance in 2914 the Ministry of Health and 16 compounds are not required by ordinance in 2914 .

Keywords: Pesticides, treated water, human consumption, ion trap.

1. INTRODUÇÃO

O uso intensivo de agrotóxicos no país tem suscitado a preocupação de profissionais de diversos setores face aos riscos potenciais que essas substâncias trazem ao ambiente e aos seres humanos Caldas; Souza (2000). Nesse contexto, a água para consumo humano pode ser uma importante forma de exposição.

O padrão de potabilidade da água para consumo humano é definido pelo Ministério da Saúde e regulamentado pela Portaria MS nº 2914/2011 que contempla 27 agrotóxicos Ministério Da Saúde (2011). É atribuição da Vigilância em Saúde Ambiental monitorar o parâmetro agrotóxicos em água de consumo humano. A implantação do monitoramento se deu a partir da elaboração de um plano de amostragem definido pela Secretaria de Saúde do Estado do Ceará e da definição de referência laboratorial junto a Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará – NUTEC. Os Municípios foram classificados segundo critérios de risco para priorizar as análises. Este monitoramento realizado no estado do Ceará possibilita a execução de ações de saúde integradas, compreendendo a promoção à saúde, a vigilância, a prevenção e o controle dos agravos e das doenças decorrentes da intoxicação exógena por agrotóxicos. Portanto, o presente trabalho teve por finalidade avaliar a presença de agrotóxicos em água para consumo humano nos municípios que compõem o estado do Ceará.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Coleta das amostras

Foram realizadas coletas e preservações das amostras de água em frasco âmbar de vidro com volume de 1 L; Frasco recebido por técnico da NUTEC e armazenado a 4 °C, conforme metodologia recomendada pelo Ministério da Saúde, descrita no “Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras de Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos”, elaborado pela Agência Nacional de Águas, Ana (2011).

2.2. Preparo e análise

Homogeniza-se a amostra e retira-se uma alíquota para análise; essa alíquota é pré-concentrada por microextração em fase sólida (MEFS) utilizando fibra de Polidimetilsiloxano



(PDMS); posteriormente analisada em cromatógrafo a gás acoplado a um analisador Ion-Trap; por software, são identificados possíveis contaminantes presentes na água.

Para análise dos agrotóxicos foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Thermo Scientific™, modelo iQT™ GC/MS). A coluna cromatográfica utilizada foi OV-5 (30 mm x 0.25 mm ID, 0.25 mm espessura do filme da fase estacionária 5%fenil 95% polidimetilsiloxano). A programação de temperatura foi: temperatura inicial de 40°C por 1.5 min e um aumento de 25°C por minuto até 150°C, em seguida 5°C por minuto até 200°C por 2 minutos e taxa de variação de 25°C/mim até 290°C permanecendo por 12 minutos. A temperatura do injetor e detector foi 250 ° e 200°C, respectivamente. O hélio foi utilizado como gás carreador e amostra introduzida no modo de introdução da amostra Splitless.

Os solventes utilizados foram todos de grau analítico com 99,99% de pureza da marca Vetec. Os padrões de pesticidas foram da marca sigma-aldrich e água utilizada foi ultra pura tipo I obtida a partir de sistema de purificação de água Milli-Q Direct UV3®, Millipore (EUA);

O resultado é apresentado na forma de Relatório de Ensaio em papel timbrado da NUTEC, e expresso em forma absoluta de concentração (Ex.: 0,2 µg/L), ou em forma indireta, como <LD e <LQ; Onde LQ definido pelo INMETRO é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade. É o limite de quantificação do método, que corresponde ao menor valor em concentração que é possível ser obtido através da equação $y = xa + b$, para cada composto (pesticida). Esse é o valor que é calculado e dado em forma numérica. LD segundo o INMETRO é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança, de que a concentração do analito é maior que zero. É o limite de detecção do método, que é o menor valor que o método de análise e o equipamento conseguem detectar o composto. Porém não quantificável a um nível aceitável de precisão. Por isso quando um resultado é expresso como <LD (menor que o Limite de Detecção), significa que não foi detectado pelo método utilizado, porém não significa que não existe analito' (ou seja, não é possível afirmar que é zero, já que pode existir outro método em que pode ser detectado). A tabela 1 mostra os compostos monitorados e seus respectivos tempos de retenção, íons e massas molares.

Tabela 1: Agrotóxicos

Agrotóxico	t _R (min)	Íons(m/z)	Massa molar(g mol ⁻¹)
Simazina	13.45	201 173 186 138	201,6
Atrazina	13.62	200 215 173 138	215,68
Terbufos	14.11	231 203 233 288	288,42
Aldrin	17.8	263 293 265 261	364,91



Clordano cis	19.63	373 375 377 371	409,78
Clordano trans	19.93	373 375 377 371	409,78
DDE	20.30	246 318 248 316	354,49
Dieldrin	20.35	279 277 79 263	380,91
Endrin	20.69	245 291 263 243	380,90
DDT	21.40	235 237 165 199	354,49
Molinato	10.40	126 98 187 83	187,30
Trifluralina	12.37	264 306 248 290	335,28
Carbofurano	13.52	164 149 131	221,26
Parationa metílica	16.14	263 109 246 125	291,30
Alacloro	16.41	188 160 146 132	269,77
Metolacloro	17.93	162 238 240 163	283,13
Clorpirifós	18.1	314 316 258 286	350,89
Pendimentalina	19.09	252 162 191 281	281,31
Endosulfan I	19.88	241 195 243 339	406,95
Endosulfan II	20.82	195 241 243 339	406,93
Tebuconazol	21.55	250 125 252 163	310,80
Permetrina Cis	23.26	183 165 163 184	391,30
Permetrina Trans	23.36	183 165 163 184	391,30

Fonte: Labcaju, 2015.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os seguintes pesticidas foram monitorados: Alacloro, Aldrin + Dieldrin, Atrazina, Carbofurano, Clordano, Clorpirifós, DDT + DDE, Endosulfano ($\alpha + \beta$), Endosulfano Sulfato, Endrin, Metolacloro, Molinato, Parationa Metílica, Pendimentalina, Permetrina, Simazina, Tebuconazol, Terbufós, Trifluralina Ametrina, Bifentrina, Buprofezina, Carbosulfano, Cresoxim-metil, Fempropatrin, Fention, Fenitroton, Lambda-Cialotrina, Malation, Metalaxil-M, Piriproxifeno.

As análises realizadas no primeiro semestre, em algumas amostras verificou a presença do composto metolacloro, os resultados se encontram na tabela 2. Os demais municípios analisados, apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método (<LD). O



metolacoloro é um herbicida indicado para aplicação em pré- emergência na cultura de milho e feijão, sendo esses dois cultivos característicos de algumas regiões do estado do Ceará.

Tabela 2: Resultados para o composto metolacoloro

Município	CRES	Metolacoloro($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Aquiraz	1º	0,50
Eusébio	1º	0,60
Itaiçaba	7º	0,50
Pereiro	10º	1,10
Quixeré	10º	0,30
Sobral	11º	1,00
Santa Quitéria	11º	0,20
Uruoca	11º	1,20
Varjota	11º	0,70
Pires Ferreira	11º	0,80
Santana do Acaraú	11º	0,50
Tianguá	13º	1,00
Guaraciaba do Norte	13º	2,60
Ibiapina	13º	0,50
Aiuaba	14º	0,80
Tauá	14º	1,10
Camocim	16º	0,20
Martinópolis	16º	0,20
Ipaumirim	17º	0,20
Barro	19º	0,13
Aurora	19º	0,10
Santana do Cariri	20º	0,10

Nota: Todos os valores apresentados na tabela estão abaixo do valor máximo permitido(VMP).

Fonte: Labcaju, 2015.

Para as análises realizadas no segundo semestre, em algumas amostras verificou presença do composto Metolacoloro, Clorpirifos, Parationa Metílica, Pendimentalina e Trifluralina, conforme observado na tabela 3. Todos os demais municípios apresentaram valores abaixo do limite detecção do método ($<LD$).



Tabela 3: Resultados para os compostos metolacloro, clorpirifós, Parationa metílica, Pendimentalina e Trifluralina.

Município	CRES	Metolacloro	Clorpirifós	Parationa Metílica	Pendimentalina	Trifluralina
Maracanaú	3º	1,160	*	*	*	*
Acarape	3º	1,030	*	*	*	*
Barreira	3º	0,910	*	*	*	*
Amontada	6º	*	0,060	*	*	*
Banabuiu	8º	0,091	*	*	*	*
Ibicutinga	8º	*	*	*	*	*
Russas	9º	3,630	*	*	*	*
Jaguaretama	9º	2,850	*	*	*	*
Morada Nova	9º	3,020	*	*	*	*
Jaguaribara	10º	2,070	0,300	*	*	*
Tianguá	13º	3,020	*	*	*	*
Parambu	14º	0,430	*	*	*	*
Barroquinha	16º	0,087	*	*	*	*
Granja	16º	*	0,053	*	*	*
Granja	16º	*	*	*	*	0,016
Ipaumirim	17º	0,800	*	*	*	*
Cariús	18º	0,083	*	*	*	*
Catarina	18º	1,180	0,570	*	1,1630	*
Aurora	19º	0,900	*	*	*	*
Caririaçu	21º	*	*	*	1,1619	*

Nota: Todos os valores apresentados na tabela estão abaixo do valor máximo permitido(VMP).
Fonte: Labcaju, 2015.

4. CONCLUSÃO

Devido aos graves problemas de saúde que podem ser ocasionados pela presença de agrotóxicos em água de consumo humano, recomenda-se um monitoramento não apenas da água, mas a possível presença de metabólitos de agrotóxicos no sangue, urina e leite materno. Vale ressaltar que este monitoramento realizado é de suma importância, sendo assim um ponto de partida para tomadas de decisões junto aos órgãos fiscalizadores, pois a problemática dos agrotóxicos é crescente nos municípios do estado do Ceará.



Agradecimentos

Os autores agradecem a NUTEC, FUNCAP, pelo apoio técnico e financeiro.

REFERÊNCIAS

ANA, C. Guia Nacional De coleta e Preservação De amostras Guia NacioNal De coleta e Preservação De amostras. , p. 325, 2011.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. DE. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, v. 34, n. 5, p. 529–537, 2000. Disponível em: <http://www.scielosp.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89102000000500014&lng=en&nrm=iso&tlng=pt\nhttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89102000000500014&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. .

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria MS Portaria MS. **Regulation**, v. MS nº 2914, p. 34, 2011.