



**RELAÇÃO DA ATIVIDADE AGROPECUÁRIA NA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS FLUVIAIS DE ÁREAS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA, EM MUNICÍPIOS PERTENCENTES À BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARDO.**

M.A.F. Pires; L. Katsuóka; M.E.B. Cotrim; M. N. Marques; M.J. Lemes, E.S.K. Dantas

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Divisão de Diagnóstico Ambiental  
Travessa R, 400, Cidade Universitária, CEP: 05508-900, São Paulo, SP. mapires@net.ipen.br

Palavras chave: cromatografia gasosa, qualidade da água, orgânicos, herbicidas

**Resumo**

O presente trabalho visa estudar a contaminação dos sedimentos fluviais localizados em áreas de captação superficial de água na Bacia Hidrográfica do Rio Pardo, situadas a Noroeste do Estado de São Paulo, com intensa atividade agrícola. Foram avaliados sete tributários: Rio do Peixe e Córrego Santo Ambrósio (Divinolândia); Rio Doce (Itobi); Córrego Anhuma e Córrego da Fartura (São Sebastião da Gramma), Rio Verde (Vargem Grande do Sul) e Rio Canoas (Mococa). Estudaram-se os compostos orgânicos provenientes das atividades industriais, agrícolas e pastoris em testemunhos de sedimentos coletados nos pontos de captação de água destinada ao abastecimento público. Os compostos orgânicos nos sedimentos foram caracterizados utilizando-se extração líquido-líquido com solventes apropriados e identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS). A qualidade da água também foi avaliada quanto a pesticidas organoclorados, herbicidas e inseticidas, metais e fósforo. Os resultados permitiram avaliar que a atividade urbana ainda é a principal fonte de introdução de compostos orgânicos nos sedimentos (contribuindo com 48%), seguida pelas atividades de origem pastoril (20%), com a identificação de esteróides fecais, das atividades de origem vegetal (16%) e de origem agrícola (16%). Observou-se que no período de entressafra ocorre uma melhora na qualidade da água, principalmente quanto ao estado trófico.

**Abstract**

The present work seeks to study sediments contamination from reception areas of superficial water in the Pardo Basin, located at Northwest of São Paulo State, with intense agricultural activity. Seven tributary were evaluated: Peixe River and Santo Ambrósio stream (Divinolândia); Doce River (Itobi); Anhuma and Fartura streams (São Sebastião da Gramma), Verde River (Vargem Grande do Sul) and Canoas River (Mococa). The organic compounds from the industrial, agricultural and pasture activities were studied in sediments samples from collected water areas destined to public supply. The organic compositions in sediments were characterized using liquid-liquid extraction with appropriate solvents and identified by gaseous chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). The water quality was also evaluated as the organochlorinated pesticides, herbicides and insecticides, metals and phosphorous. The results allowed to evaluate that the urban activity is still the main source of organic compounds introduction in sediments (contributing with 48%), proceeded by pasture origin activities (20%), with the identification of fecal steroids, natural activities (16%) and agricultural (16%). In August, September and October phosphorous concentration were very low getting to an improvement in the water quality

## INTRODUÇÃO

A utilização inadequada das bacias hidrográficas leva a deterioração de reservatórios e rios nela contidos e sua conseqüente perda como bem econômico. Os compostos químicos ocorrem nas águas sob diversas formas: material inorgânico dissolvido, material orgânico dissolvido, elementos limitados a partículas abióticas e elementos limitados biologicamente. Eles podem ser representados por diferentes espécies químicas e freqüentemente são misturas das mencionadas.

O aumento da toxicidade das águas ocorre pela água percolada de operações de descargas industriais, práticas agrícolas e manejo inadequado de detritos sólidos. Os pesticidas e herbicidas, em conjunto com os metais pesados, são as principais substâncias tóxicas que penetram nos sistemas aquáticos, acumulando-se nos sedimentos e, eventualmente, atingindo a cadeia alimentar [Straskraba & Tundisi, 2000]. Seus efeitos sobre a saúde variam desde doenças entéricas comuns até níveis letais de toxinas, que podem ser transmitidas pelo leite materno. Os sedimentos funcionam da mesma maneira: retêm toxinas, porém também impedem sua liberação durante condições químicas alteradas (pH, redução, anoxia).

O sedimento é um dos compartimentos mais importantes do ecossistema aquático do ponto de vista de ciclagem de matéria e fluxo de energia. Nele ocorrem processos biológicos, físicos e ou químicos que influenciam o metabolismo do sistema. Além de conter concentrações de elementos químicos significativamente superiores aqueles da coluna d'água, o sedimento é o compartimento onde se depositam todos os compostos e estruturas animais e vegetais que não foram totalmente decompostos [Carvão, 2001].

Além de este compartimento apresentar a maior concentração de nutrientes ele tem também a capacidade de acumular compostos indicadores de contaminação/poluição ambiental, sendo, dessa forma um bom indicador de poluição ambiental.

Isto indica a necessidade de desenvolver estudos sobre a presença de compostos orgânicos e de resíduos de pesticidas no ambiente e seus efeitos sobre a saúde.

O principal objetivo deste trabalho foi identificar a presença de compostos orgânicos e agrotóxicos em sedimentos pertencentes a áreas de captação distintas da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo, Estado de São Paulo, e relacioná-los as atividades de uso agrícola, urbana, industrial ou natural. Esse sistema se encontra sob diferentes influências antrópicas, substratos geológicos e tipo de solos.

Este estudo, desenvolvido em parceria com a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo-SABESP, faz parte do projeto "Modelagem Diagnóstica e Prognóstica da Qualidade da Água em Áreas de Captação", realizado ao correr dos anos 1998 a 2001, como projeto selecionado pelo programa PADCT do Ministério de Ciência e Tecnologia e do CNPq/Rhae.

### ÁREA DE ESTUDO.

A área estudada pertence à bacia hidrográfica do Rio Pardo localizada na região nordeste do Estado de São Paulo (21°44'S/ 46°58'W). A bacia do Rio Pardo, classificada como Unidade Gerencial de Recursos Hídricos Pardo – UGRHI 4, engloba um total de 23 municípios, uma população urbana de 809.937 habitantes e uma população rural de 74.047 habitantes (CETESB, 1999). As principais atividades relacionadas ao uso e ocupação do solo da região são: atividade agrícola, pastoril e urbana, destacando-se a indústria alimentícia, usinas e engenhos de cana de açúcar, curtumes, papel e celulose e metalúrgica.

Neste estudo foram avaliados sete tributários da bacia do Pardo pertencentes a cinco microbacias distintas destinadas também ao abastecimento público: Rio do Peixe -

21°43'3,0"S/46°38'36,5"W (IG 69) e Córrego Santo Ambrósio - 21°41'6,4"S/ 46°42'3,1"W (IG 68) - Divinolândia; Rio Doce 21°44'39,2"S/46°58'8,9"W (IG70) - Itobi; Córrego Anhumas 21°42'50,3"S/46°48'23,1"W (IG83) e Córrego da Fartura 21°56'53,2"S/46°42'22,0"W - São Sebastião da Gramma; Rio Verde 21°49'24,4"S/46°53'2,8"W (IG VGS) - Vargem Grande do Sul e Rio Canoas 21°25'45,1"S/47°00'50,6"W (IG 61) – Mococa. Na Figura 1 temos a representação fotográfica de duas das áreas de captação.

A coleta de sedimento foi realizada no mês de setembro de 1999. As coletas de água ocorreram em intervalos bimestrais entre junho/99 a junho/00. Geologicamente, a região em estudo é representada, predominantemente, por rochas do Complexo Varginha de idade arqueana (anterior a 2,5 bilhões de anos), estendendo-se nas regiões de Pinhal, São João da Boa Vista, São José do Rio Pardo e Caconde. A topografia da região em estudo é acidentada, apresentando as maiores altitudes nos contrafortes do edifício vulcânico de Poços de Caldas com cotas ao redor de 1500 metros. As altitudes decrescem em direção a oeste chegando a 700 metros no limite da área. A geomorfologia corresponde à transição entre as uniformidades morfoesculturais do Planalto Atlântico (Planalto do Alto Rio Grande) e Depressão Periférica Paulista (Depressão Mogi-Guaçu) [OLIVEIRA *et al.*, 1995].

## MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa do estudo sobre a contaminação aquática por pesticidas e herbicidas foi um levantamento sobre o uso de agrotóxicos na região, as características ambientais e propriedades físico-químicas dos princípios ativos usados que permitam avaliar quais pesticidas apresentam possibilidade de contaminar ambientes aquáticos [Katsuóka, 2001].

Os compostos orgânicos nos sedimentos foram caracterizados utilizando-se extração líquido-líquido com solventes apropriados e identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Nos sedimentos foram avaliados 60 diferentes compostos orgânicos. A qualidade da água também foi avaliada quanto ao pH, condutividade, composição iônica, pesticidas organoclorados, inseticidas, herbicidas, metais pesados e fósforo em trabalhos complementares [Lebre, 1999; Lemes, 2001, Katsuóka, 2001].

As amostras de sedimentos foram coletadas com uma draga do tipo *Elkman-Birge*, com área igual a 22,5 cm<sup>2</sup>. Após a coleta as amostras foram armazenadas em sacos plásticos, previamente limpos sob refrigeração (4°C) até o momento da análise [CETESB, 1985]. Foram realizadas as análises mineralógica e química utilizando as técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X e ICP-OES [Lemes, 2000; 2001]. Para as análises dos compostos orgânicos no sedimento, foi realizada uma campanha no mês de setembro de 1999 (período de seca). Verificou-se a eficiência de diferentes solventes na extração dos compostos orgânicos no sedimento (metanol, acetonitrila, acetato de etila e hexano), sendo que o acetato de etila apresentou maior eficiência de extração tanto em quantidade como em diversidade de compostos. Cerca de 10 g de amostra previamente secas ao ar e peneiradas (0,5 mm) foram contatadas, sob agitação por 2 horas, com 5 g de sulfato de sódio anidro e 50 mL de acetato de etila. O extrato orgânico, após filtração em lã de vidro e sulfato de sódio anidro, foi evaporado até *secura* com fluxo de nitrogênio. O extrato retomado em hexano, foi analisado por CG/MS QP 5000 - Shimadzu. Foi realizada uma varredura no espectro de massas e os picos encontrados foram identificados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Foram identificados mais de 40 diferentes compostos orgânicos, evidenciando a forte influência antrópica nos corpos d'água, principalmente nos rios próximos de áreas urbanas e agrícolas ou que recebem muitos tributários. Foram encontrados compostos provenientes de

detrritos de origem animal como colestadienol; coletanol; colesterol, colestanona; compostos de origem agrícola como espessantes utilizados nos defencivos agrícolas (ácido hexanodióico, octadecanóico; ácido propanóico; oléico); compostos provenientes de atividades urbanas como benzofurano, cioclohexano, hexadeceno, e agrotóxicos de amplo espectro como o maneb.

. A matéria orgânica do solo é definida como todo material orgânico presente no solo, incluindo a litera, fração leve, biomassa microbiana, orgânicos solúveis em água e material orgânico estabilizado (húmus). Ela é responsável por muitas das reações que ocorrem em sedimentos e águas naturais. Quanto aos pesticidas, é responsável pela adsorção dos mesmos e pode promover a degradação não biológica de certos pesticidas [STEVENSON, 1994].

LEME (2001) determinou as quantidades de matéria orgânica nos sedimentos dos pontos estudados. O método utilizado foi o titulométrico, que consiste na oxidação dos compostos orgânicos do sedimento por uma solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico com uma solução de sulfato ferroso amoniacal. Comparando-se a quantidade de matéria orgânica dos sedimentos com os compostos orgânicos encontrados verificou-se que, de maneira geral, existe forte relação. A quantidade de orgânicos encontrados aumentou com o aumento da quantidade de matéria orgânica, (Figuras 2).

## CONCLUSÃO

As bacias hidrográficas são consideradas sistemas adequados ao estudo dos ecossistemas, permitindo um melhor entendimento dos processos naturais. Os estudos de pequenas bacias mostram a dependência da composição das águas, das características dos ecossistemas terrestres adjacentes.

Como regra geral, todos os processos: industriais, domésticos e agrícolas geram resíduos e tem como destino final os corpos d'água, muitas vezes comprometendo a qualidade da água de toda a bacia hidrográfica.

Foram estudadas microbacias pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Pardo. Caracterizou-se e avaliou-se a qualidade da água e sedimento da região e verificaram-se as inter-relações entre os aspectos básicos da climatologia, hidrologia e uso e ocupação do solo nas áreas de captação superficial de água com as variáveis físicas e químicas. Os resultados mostraram que a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas pode ser facilmente aplicada na identificação de diferentes compostos orgânicos.

Foram identificadas grandes quantidades de compostos orgânicos nos sedimentos monitorado, provenientes de atividades urbanas, agrícolas e de origem natural e vegetal.

Os resultados (Figura 3) permitiram avaliar que a atividade urbana ainda é a principal fonte de introdução destes compostos nos sedimentos (contribuindo com 48%), seguida pelas atividades de origem pastoril (20%), com a identificação de esteróides fecais, além da contribuição de origem agrícola (16%). A contribuição de origem vegetal foi avaliada em 16%. Observou-se que no período de entressafra ocorre uma melhora na qualidade da água principalmente quanto ao estado trófico.

Foram identificadas umas séries de compostos orgânicos presentes nos agrotóxicos como coadjuvantes, principalmente ésteres, que são utilizados juntamente com os pesticidas para auxiliar a eficiência de aplicação, como os espalhantes e/ou adesivos. Um forte indicador de poluição por coliformes fecais encontrado nos sedimentos avaliados foi à presença de esteróides fecais. Este fato confirma os resultados de coliformes totais na área [Katsuóka, 2001]. O trabalho também indicou estreita relação existente entre a quantidade de matéria orgânica e a variedade de compostos orgânicos presentes no sedimento. A atividade agrícola é considerada como uma das principais fontes de nitrogênio e fósforo. A identificação de compostos orgânico contendo fósforo foi observada em todos os sedimentos. Na região

estudada, apesar de basicamente agrícola, a concentração de fósforo encontrada na água foi baixa sendo classificada como oligotrófico o seu estado de eutrofização [Katsuóka, 2001, Lemes 2001]. Podemos salientar que apesar de preservadas e ainda não comprometidas quanto a contribuição de metais tóxicos [Lemes, 2001; CETESB 2000], a Bacia do Rio Pardo recebe uma grande contribuição de detritos orgânicos de origem urbana, agrícola e pastoril que a médio prazo irão estão comprometer a integridade de seus sedimentos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB . *Guia de coleta de amostras*, 1985

CETESB. *Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 1999*. São Paulo, 1999.

IG/CETESB/DAEE. *Mapeamento da Vulnerabilidade e Risco de Poluição das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*, Volume 1, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Obras, São Paulo, 1997.

KATSUOKA, L. *Avaliação do impacto da atividade agropecuária na qualidade da água em áreas de captação superficial nas bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo*. Tese de doutorado IPEN / CNEN-SP, 2001, 196 p.

LEBRE, D. T. *Desenvolvimento de metodologia para a determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando extração líquido-sólido e cromatografia líquida de alta eficiência*. Dissertação de mestrado IPEN/USP, São Paulo, 2000.

LEMES, M. J. L. *Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo*, São Paulo. Dissertação de mestrado. IPEN/CNEN São Paulo, 2001.

OLIVEIRA, E.M. ISHIHATA, L, LOURENÇO, M.R. *Macrozoneamento das Bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo*. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria de Economia e Planejamento, SP, 1995.

STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry – Gênese, composições, Reações*. 2a ed. John Wiley & Sons, New York, 1994.

STRASKRABA.M TUNDISI, J.G. Gerenciamento da qualidade da água de represas. ILIC; IIE, 280 p. vol.9. , Ed. Rima Artes e Textos 2000.

TUNDISI, J. G; TUNDISI, T. M. ROCHA, O. Limnologia de águas interiores. Impactos, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coordenadores). *Águas Doces no Brasil Capital Ecológico, Uso e Conservação*. São Paulo , Escrituras editora, 1999.

**AGRADECIMENTOS.** FINEP/PADCT III; CNPq; Capes, FAFESP e SABESP

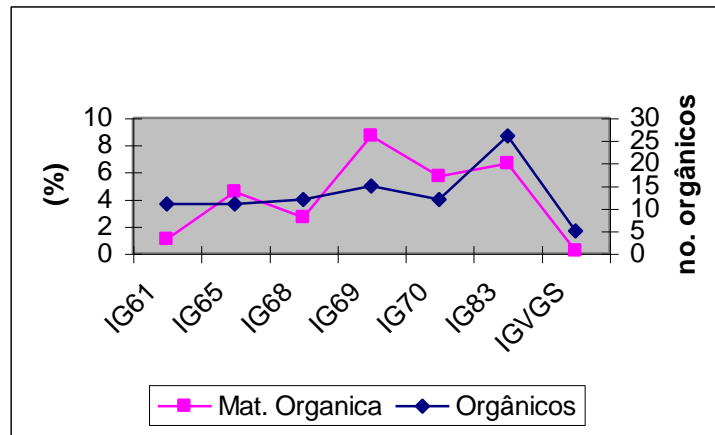


Córrego Sto Ambrósio/ SP, IG68

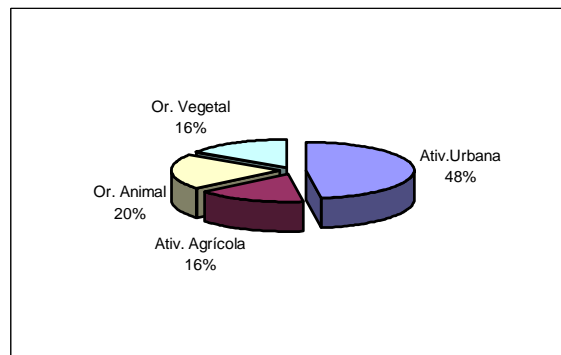


Córrego da Anhuma/ SP, IG 83

**Figura 1.** Pontos de Captação



**Figura 2.** Relação entre a quantidade de matéria orgânica e de compostos orgânicos presentes nos sedimentos.



**Figura 3.** Contribuição das diversas fontes quanto a presença de compostos orgânicos identificados nos sedimentos dos tributários analisados da Bacia Hidrográfica do Pardo/SP