

Resíduos de pentaclorofenol em água de consumo de uma região próxima a madeireira

Pentachlorophenol residues in drinking water from an area close to a lumberyard

RIALA6/971

Tereza A. KUSSUMI*, Vera R.R. LEMES*, Sonia B. ROCHA*, Heloisa H.C. BARRETTO*

* Endereço para correspondência: 1. Instituto Adolfo Lutz – São Paulo, Brasil - Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais, Av. Dr. Arnaldo, 355 – 01246-902 – São Paulo –SP – Brasil, telefone (11) 30682945 – fax: (11) 30625363

e-mail: tkussumi@hotmail.com.br

Recebido: 13/03/2003 – Aceito para publicação: 06/05/2004

RESUMO

O pentaclorofenol (PCP), usado como fungicida e herbicida no Brasil, teve seu uso proibido na agricultura em 1985. Atualmente tem permissão de uso para tratamento de madeira. A alta volatilidade do PCP e a solubilidade de sua forma ionizada são os principais fatores para sua propagação no ambiente. A exposição crônica ao PCP pode causar danos ao fígado e rins. Em relação à ação carcinogênica, o PCP é classificado no grupo B2, com evidência suficiente em estudo com animais, porém os dados em humanos são escassos. O objetivo deste estudo foi avaliar os resíduos de pentaclorofenol em oito amostras de água de consumo coletadas próxima a uma madeireira em Belém do Pará. A extração foi feita com solvente em meio ácido, seguida de derivatização e a determinação por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons. O limite de quantificação foi de 0,5 µg/L. O método avaliado apresentou resultados satisfatórios para análise de resíduos, com recuperações que variaram de 80 a 103% e coeficiente de variação de 2,1 a 3,9%, dependendo do nível fortificado. As amostras estudadas não apresentaram resíduos de pentaclorofenol acima do limite de quantificação do método, sendo adequadas para o consumo.

Palavras-Chave. pentaclorofenol, organoclorados, clorofenóis, agrotóxicos, água, contaminação ambiental, cromatografia a gás.

ABSTRACT

Pentachlorophenol (PCP) was employed as fungicide and herbicide in Brazil. Its use for agricultural purposes has been prohibited since 1985, and nowadays it has been permitted for wood treatment. High volatility of PCP and solubility of its ionized form are the principal factors in its dissemination in the environment. Chronic exposure to PCP may cause damage to liver and kidneys. Regarding to its carcinogenic activity, PCP has been classified into group 2B, and this activity has sufficiently evidenced from animal studies, but still scanty in human beings. The objective of the present study was to evaluate the PCP residues in eight samples of drinking water collected from a locality close to a lumberyard in Belém, State of Pará. The PCP extraction was performed using solvent in an acidic medium, followed by derivatization and determination by means of gas chromatography with an electron capture detector. The quantification limit was of 0.5 µg/L. The evaluated procedure exhibited satisfactory results for residue analysis with recovery rate ranging from 80 to 103% , and a coefficient of variation ranged from 2.1 to 3.9%, depending on the fortified level. The analyzed water samples have not presented PCP residues above the method quantification limit, therefore they have been suitable for consumption.

Key Words. water, pentachlorophenol, chlorophenols, pesticides, environment contamination, gas chromatography.

INTRODUÇÃO

O pentaclorofenol (PCP), conhecido como pó da China, é uma substância do grupo de compostos fenólicos que foi introduzido na década de 1930. O PCP e seus sais foram usados como agrotóxicos com uma variedade de aplicações na indústria, na agricultura e em uso doméstico. Hoje são ainda utilizados contra fungos, como preservativo de madeira. Podem conter outros clorofenóis como impurezas, principalmente os isômeros de tetraclorofenóis e alguns microcontaminantes como as policlorodibenzodioxinas (PCDDs) e policlorodibenzofuranos (PCDFs), entre outros. Sua alta volatilidade e a solubilidade de sua forma ionizada são os principais fatores para propagação da contaminação no ambiente. Dependendo do solvente, temperatura, pH e tipo de madeira, mais de 80% do PCP pode evaporar da madeira tratada após 12 meses.³⁰

A adsorção de PCP no solo decresce com o aumento de pH e é mais móvel em solos minerais e menos móvel em solos ácidos e arenosos³⁰. Na Holanda, Wegman e Van den Broek²⁸, relataram uma mediana de 8,4 µg /kg peso seco de pentaclorofenol e a água de superfície continha 0,41 µg/L. Sedimentos monitorados por Pierce e Victor²¹ apresentaram média de 364 µg/kg de sedimento seco, comparado com níveis na água de apenas 0,1 µg/L. Zheng et al³² encontraram pentaclorofenol em água, sedimento e peixe do Lago Dongting na China em níveis de até 103,7 µg/L em água, de 48,3 mg/kg em sedimento de até 9,3 mg/kg em peixe.

O PCP ainda é fortemente ligado à matéria orgânica e seus produtos de degradação podem ser formados naturalmente, contaminando águas subterrâneas. Traços de PCDDs são formados fotoquimicamente pela irradiação de Na-PCB em solução aquosa³⁰.

A alta volatilidade do PCP e a solubilidade de sua forma ionizada são os principais fatores para propagação da contaminação no ambiente. O uso de incineração não controlada de PCP é uma das mais importantes fontes de PCDDs e PCDFs no ambiente³⁰.

A exposição crônica ao PCP pode causar danos ao fígado e rins. Um estudo de toxicologia crônica oral em ratos revelou um NOEL de 3 mg/kg/dia e a ingestão diária aceitável de 0,03 mg/kg/dia^{11,25}. Em relação à carcinogenicidade o PCP é classificado no grupo B2, ou seja, possui evidência suficientes em estudo com animais²⁰ e inadequada em humanos^{10,13}. A estimativa quantitativa de risco de carcinogenicidade através da exposição oral pela água de consumo na concentração de 0,3 µg/L é de 1 em 1 milhão de pessoas; na concentração de 3 µg/L é de 1 em 100.000 pessoas e no nível de 30 µg/L o risco de 1 em 10.000 pessoas¹¹. De acordo com Guidelines for Pesticides in Drinking Water²⁹ é estabelecido um valor provisório de 9 µg/L para água potável e representa 10% da Ingestão Diária Tolerável (TDI), ou seja, 0,3 µg/kg p.c./dia, considerado o consumo diário de 2L/pessoa/dia e 60kg como peso corpóreo (p.c). Pelas características toxicológicas e alta persistência no meio ambiente¹⁶ teve seu uso restringido na agricultura em muitos países, sendo considerado como poluente prioritário no meio ambiente aquático pela União Européia (EU), Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP) e Agência de Proteção Ambiental (EPA)^{5,14,24}. A legislação brasileira² permite a utilização de pentaclorofenato de sódio no

tratamento de madeira e estabelece valor máximo permitido de 10 µg/L para pentaclorofenol em algumas classes de água³ e de 9 µg/L para a água potável⁴.

O objetivo desse estudo foi avaliar e adaptar um método simples e rápido, com limite de quantificação que permite avaliar águas com suspeita de contaminação por pentaclorofenol e avaliar os níveis de resíduos de pentaclorofenol em água de consumo de uma região próxima a madeireira em Belém do Pará, Brasil, 2002.

MATERIAL E MÉTODO

No presente trabalho foi adaptado o método descrito por Polese²², Siqueira²⁶ e Rudling²⁴ em diferentes matrizes, para determinação de pentaclorofenol em água.

Princípio do método

Extração com solvente orgânico em meio ácido, seguida de derivatização do pentaclorofenol com anidrido acético para acetato de pentaclorofenol e quantificação por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons.

Amostras

Para análise de possíveis interferentes da matriz foi coletada amostra de água controle, isenta de pentaclorofenol.

Foram coletadas em janeiro de 2002, oito amostras de água de consumo com suspeita de contaminação em uma região próxima à madeireira em Belém do Pará, Brasil, para verificar possível contaminação por pentaclorofenol. Dessas amostras, uma foi coletada diretamente na fonte, e as demais provenientes de poços tubulares, sendo que quatro dessas foram coletadas diretamente dos poços e três em diferentes pontos após tratamento.

As amostras foram coletadas em frascos de vidro com tampa, previamente lavadas no mínimo três vezes com a água a ser amostrada, e foram enviadas ao laboratório sob refrigeração em caixa de isopor com gelo reciclável.

Procedimento

Transferiu-se 200mL de amostra para um funil de separação de 500mL. Ajustou-se o pH a 2 com HCl 2 N. Adicionou-se duas vezes 20mL de n-hexano, agitou-se e extraiu-se a fase orgânica. As fases orgânicas foram particionadas com duas vezes 50mL de solução e K₂CO₃ 0,1M. Adicionou-se 1mL de anidrido acético aos extratos aquosos e agitou-se vagarosamente o funil de separação, até o desprendimento total de gases. Extraiu-se a fase aquosa com 20mL de n-hexano, recolheu-se em balão volumétrico, completando o volume a 20mL. Injetou-se em cromatógrafo a gás.

Analisou-se o branco de reagentes e água controle para certificar a ausência de interferentes no tempo de retenção de interesse.

Parâmetros cromatográficos

Cromatógrafo a gás HP 6890, com detetor de captura de elétrons ⁶³Ni;

coluna capilar OV 5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm de espessura do filme);
gás de arraste: nitrogênio (Pureza: 99,999%); fluxo: 1 mL/min;
temperatura do detector: 330 °C;
temperatura do injetor: 240 °C;
temperatura da coluna: 60 °C (1 minuto), 60-220 °C 10 °C/min (6 minutos), 220 - 280 °C 20 °C/min (7 minutos).

Curva de calibração

Foi utilizado o padrão de pentaclorofenol (99% de pureza) EPA. Preparou-se soluções padrão nas seguintes concentrações: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 250 µg/L em n-hexano e construiu-se a curva de calibração para avaliar a linearidade de resposta e realizar as análises quantitativas.

Estudos de recuperação

Para avaliação do método, fortificou-se a amostra controle cinco vezes para cada nível, adicionando-se padrão de pentaclorofenol em 200 mL de amostra nas seguintes concentrações: 0,5 µg/L ; 1,0 µg/L e 5,0 µg/L . As amostras foram homogeneizadas e as análises foram realizadas de acordo com o método descrito. Calculou-se a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação para cada nível estudado.

RESULTADOS

Encontram-se na literatura vários métodos de determinação de fenóis em água^{1,9,15,17,19,27}, pentaclorofenol em urina²⁶ e solo^{8,22}. Muitos dos métodos utilizados envolvem acidificação e conversão do PCP para suas formas não ionizáveis, extração com solventes orgânicos, possíveis purificações através da extração em solução básica e determinação por cromatografia com derivatização, sendo que alguns utilizam CG com detector seletivo de massa^{8,33}.

O método estudado²⁴ foi escolhido por ser de fácil execução, usar equipamento compatível com o existente no laboratório e ser específico e sensível para análise de água. A determinação é feita por derivatização do pentaclorofenol para acetato de pentaclorofenol por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons e o limite de quantificação foi de 0,5 µg/L.

A análise do branco de reagentes e a água controle não apresentaram interferentes no tempo de retenção de interesse.

Nas condições cromatográficas otimizadas, o

cromatograma apresentou uma boa resolução para a análise de acetato de pentaclorofenol com curva de calibração com boa linearidade (correlação = 0,998). A Tabela 1 mostra os resultados da avaliação do método como exatidão e precisão, através dos estudos de recuperações com as médias (%), desvios padrão e coeficientes de variação (%).

Nenhuma das amostras apresentaram resíduos de pentaclorofenol no limite de quantificação do método que foi de 0,5 µg/L.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

As médias das recuperações variaram de 84 a 99% e o coeficiente de variação de 2,1 a 3,9%, conforme pode ser observado na Tabela 1, com todos os resultados dentro dos limites aceitáveis para análise de resíduos que é de 70 a 120% para recuperações e de até 20% para os coeficientes de variação¹², apresentando uma boa exatidão e precisão.

Autores de diversos estudos em águas superficiais têm relatado a presença de pentaclorofenol. Em águas de superfície no Canadá¹⁰ que receberam efluentes de indústria de tratamento de madeira foram encontrados níveis que variaram de ND (não detectado) até 7,3 µg/L e as concentrações no sedimento variaram de ND a 590 µg/kg. Wong e Crosby³¹ relataram concentrações de PCP que variaram de 1 a 800 µg/L em água de superfície próxima ao local de tratamento de madeira e aproximadamente 20 µg/L em água de drenagem de agricultura. No Brasil, foi realizado um estudo de monitoramento de água em Tucuruí, em áreas de serrarias e tratamento de madeira. As amostras foram coletadas antes da inundação do reservatório e foram encontrados níveis de PCP que variaram de 5 a 14 µg/L. Após a inundação a área foi coberta com 46 bilhões de m³ de água e o PCP não foi detectado no LD de 4 µg/L^{23,30}. Zuin et al³³ analisaram pentaclorofenol e hexaclorobenzeno em águas superficiais de poços utilizadas para abastecimento em Samaritã-São Vicente-SP, localidade contaminada com lixo industrial. Encontraram PCP em apenas três amostras de água de poço superficial coletadas próximas ao chorume em níveis de até 26,6ng/L, explicado por uma contaminação direta e em nenhuma das demais amostras coletadas em distâncias e profundidades maiores. Ken et al¹⁸ analisaram PCP em poços em diferentes profundidades os valores vararam de 0,10 a 20,2 mg/L e em profundidades maiores de 0,006 a 3,32 mg/L, demonstraram que

Tabela 1. Resultados das recuperações de pentaclorofenol em água

Níveis de fortificação(µg/L)	Recuperações ** (%)		Desvio padrão (±)	Coeficiente de variação (%)
	Variação	Média		
0,5 *	81-87	84	2,8	3,4
1,0	98-103	99	2,1	2,1
5,0	89-97	94	3,7	3,9

* Limite de quantificação do método = 0,5 µg/L

** Média de cinco determinações

o nível de PCP decresce com a profundidade.

Fox e Joshi¹³ analisaram água e sedimento em região proveniente de tratamento de madeira e os níveis de PCP no sedimento variaram de 1 a 60 µg/kg peso seco enquanto as águas superficiais continham apenas 0,015 µg/L.

Buhlet et al.⁶ encontraram 0,06 µg/L de PCP em água de consumo e 0,7 µg/L em rio.

O valor mais alto reportado pelo *Committee of Drinking Water*⁷ em água potável nos Estados Unidos da América foi de 1,4 µg/L.

Nos estudos^{10,13,18,33} têm sido relatados a presença pentaclorofenol em águas superficiais provenientes de áreas contaminadas, o que nem sempre ocorre em águas mais profundas³³. A possibilidade de migração de PCP pode decrescer com a distância e profundidade³³ e depende da composição do solo e das condições físico-químicas³⁰.

Concluímos que o método avaliado foi satisfatório pela facilidade de execução, sensibilidade e aplicabilidade, permite avaliar níveis de traços de pentaclorofenol em amostras ambientais e de consumo. Todas as amostras de água analisadas estão próprias ao consumo em relação ao pentaclorofenol. É de fundamental importância o monitoramento de PCP em áreas com suspeita de contaminação, principalmente em locais de tratamento e estocagem da madeira e sugerimos que em avaliações ambientais futuras sejam incluídas amostras de solo, sedimento e organismos aquáticos.

REFERÊNCIAS

- [APHA] American Public Health Association. **Standard Method for the Examination of Water and Wastewater**, 19^a ed. Washington, DC., p. 97-102, 1995.
- Brasil. Portaria SNVS nº 10. **Diário Oficial da União**, Brasília, 10 de janeiro de 1985. Seção I, pt I. Relação das Substâncias com ação tóxica. Sobre animais ou plantas cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários.
- Brasil. Portaria nº 20 do Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, Brasília, 30 de julho 1986. Seção I, pt. I, p. 11356-113661. Estabelece classificação das águas doces, salobras e salinas no território nacional.
- Brasil. Portaria nº 1469 do Ministério da Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, 10 de jan. 2001. Seção I, p.26-28. Estabelece normas e padrão de potabilidade de água destinada ao consumo humano.
- Bruzzoniti M.C. et al. Preconcentration of contaminants in water analysis. **J. Chromatogr. A**, 902: 289-309, 2000.
- Buhlet D.R.; Rasmusson, M.E.; Nakame, H.S. Occurrence of hexachlorophene and pentachlorophenol in sewage and water. **Environ. Sci. Technol.**, 929, 1973. In: **CRC-Critical Reviews in Toxicology**, Vol.7, Issue 1, CRC Press Incorporation, Boca Raton, Florida, 1980.
- Committee on Drinking Water, Nation Research Committee. **Drinking Water and Health**, National Academy of Sciences, Washington D.C., 1878. In: **CRC-Critical Reviews in Toxicology**, Vol.7, Issue 1, CRC Press Incorporation, Boca Raton, Florida, 1980.
- Cordoba, M.S. et al. Soxhlet extraction of pentachlorophenol from soil with in situ derivatization. **Bol. Soc. Chil. Quím.**, 46: 1-9, 2001.
- Eksperiandova, L.P. et al. Determination of small quantities of phenol in water. **Anal. Chim. Acta**, 396: 317-20, 1999.
- Environmental Protection Bureau, Environmental Protection Service, Pacific and Yukon Region, Canadá. Monitoring environmental contamination from chlorophenol contaminated wastes generated in the wood preservation industry, Ottawa, p.74, 1979. In: **Environmental Health Criteria**, 71, Pentachlorophenol, WHO, Geneva, 1987, 236p;
- [EPA] Environmental Protection Agency - Pentachlorophenol, [http://www.epa.gov/iris/subst/0086.htm]. 07 março 2003.
- [FAO/WHO] Food and Agriculture Organization of the United Nations/ World Health Organization. Food Standards Programme Codex Alimentarius Commission. **Good laboratory practice on pesticide residues in food**. Rome, 1993. Suppl. 1, v.2, Section 4.2, 164.
- Fox, M.; Joshi, S.R. The fate of pentachlorophenol in the Bay of Quinte, Lake Ontario, Canada, USA. **J. Great Lakes Res.**, 10: 190-96, 1984.
- Gilbert, F. Effects of pentachlorophenol and other chemical preservatives on the health of wood-treating workers in Hawaii. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** 19(4) : 603-09, 1990.
- Gonzalez, G. et al. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida*. **Bioresource Technol.**, 60: 137-42, 2001.
- [IARC] International Agency for Research on Cancer. **Summary & evaluation**. Lyon, 53, 371, 1991.
- Kang, K. et al. A modified spectrophotometric method for the determination of trace amounts of phenol in water. **Microchemical J.**, 64:161-71, 2000.
- Ken K.C. et al. Pilot study of in-situ thermal treatment for the remediation of pentachlorophenol- contaminated aquifers. **Environ. Sci. Technol.**, 35 (24): 4910-15, 2001.
- Kim, K.R.; Kim, H. Gas chromatographic profiling and screening for phenols as isobutoxycarbonyl derivatives in aqueous sample. **J. Chromatogr. A**, 866: 87-96, 2000.
- [NTP] National Toxicology Program. Technical Report on the Toxicology and Carcinogenesis Studies of Pentachlorophenol. NTP Tech. Report nº 349. **NIH Publ.** nº 89:2804, 1989.
- Pierce, R.H. et al. The fate of pentachlorophenol in an aquatic ecosystem. In: Rao, K. R., ed. Pentachlorophenol: **Chem., Pharm. Environ. Toxicol.**, N.Y., London, Plenum Press, pp.41-52, 1978.
- Polese, L.; Ribeiro, M. Methods for determination of hexachlorobenzene and pentachlorophenol in soil samples. **Talanta**, 46: 915-20, 1998.
- Rahde, A.F.; Della Rosa, H.V., 1984. Evaluation of ecotoxicological impact of the hydroelectric dam of Tucuruí, Brazil, 45pp. In: WHO, **Environmental Health Criteria 71, Pentachlorophenol**, WHO, Geneva, 1987, 236p.
- Rudling, L. Determination of pentachlorophenol in organic tissues and water. **Water Res.** 4: 533-37, 1993.
- Schwetz, B. A.; Quast J.F.; Keeler P.A.; Humiston C.G.; Kociba R.J. Results of two-year toxicity and reproduction studies on pentachlorophenol in rats. In: Pentachlorophenol : **Chem. Pharm. Environ. Toxicol.**, K.R.Rao, Ed. Plenum Press, N.Y. p.301-309, 1978.
- Siqueira, M.E.P. **Determinação de pentaclorofenol em urina de trabalhadores expostos ocupacionalmente**. São Paulo, 1987. [Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, em Farmácia e Bioquímica].
- Toledo, E.G. et al. Solid – phase microextraction coupled to liquid chromatography for the analysis of phenolic compounds in water. , 1998. **J. Chromatogr. A**, 923: 45-52, 2001.
- Wegman, R.C.C. , Van Den Broek, H.H., 1983. Chlorophenols in surface waters of the Netherlands. **Water Res.**, 17: 227-230. In: WHO, **Environmental Health Criteria 71, Pentachlorophenol**, WHO, Geneva, 1987, 236p.
- [WHO] World Health Organization. **The guidelines pesticides in drinking-water**, [http://www.water_sanitation_health/dwg/en/507.pdf]. 05 março 2004].
- [WHO] World Health Organization. **Environmental Health Criteria 71, Pentachlorophenol**, Geneva, 1987, 236p.
- Wong, A.S.; Crosby, D.G. Photolysis of pentachlorophenol : **Chem. Pharm. Environ. Toxicol.**, N.Y., London, Plenum Press, pp 19-25, 1978.
- Zheng, M.H. et al. Analysis of pentachlorophenol from water, sediments, and fish bile of dongting lake in China. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** 64: 16-19. 2000.
- Zuin, V.G. et al. Determination of pentachlorophenol and hexachlorobenzene in natural waters affected by industrial chemical residues. **J. Braz. Chem. Soc.**, 10:25-30, 1999.