

1.06.04 - Química / Química Analítica
ANÁLISE DA POSSÍVEL PRESENÇA DE MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA CIDADE DE CERRO LARGO-RS

Rafaela R. Morelato^{1*}, Júlia V. T. Ferreira², Laila S. Cardoso³, Gabrielle S. Leite⁴, Jonas S. Dugatto⁵, Alcione A. A. Alves⁶, Liziara C. Cabrera⁷

1. 2. 3. Estudantes de Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS, *Campus Cerro Largo*\RS.

4. Estudante de Licenciatura em Química, UFFS, *Campus Cerro Largo*\RS

5. Químico Industrial, UFFS, *Campus Cerro Largo*\RS.

6. Doutora em Engenharia Ambiental, UFFS, *Campus Cerro Largo*\RS.

7. Doutora em Química Analítica, UFFS, *Campus Cerro Largo*\RS (Orientadora).

Resumo

Compostos agrotóxicos aplicados a agricultura brasileira podem lixiviar e ocasionar a contaminação dos recursos hídricos, devido ao uso incorreto bem como, as propriedades físico-químicas destes compostos. O presente estudo teve como objetivo investigar a ocorrência de 26 agrotóxicos em 10 pontos de coleta de águas subterrâneas utilizadas para o abastecimento público no município de Cerro Largo/RS, o qual produz commodities agrícolas como soja, trigo e milho. O estudo foi realizado em novembro de 2021. Foi utilizado LC-MS e o preparo de amostras se deu pela técnica SPE. Os resultados evidenciaram a detecção de fipronil, piraclostrobina e profenofós, todos detectados abaixo do limite de quantificação do método (LOQm), no entanto, presentes em todos os pontos de coletas. Considera-se por fim, ser preponderante o contínuo monitoramento dos compostos agrotóxicos detectados, para fins de comprovação da manutenção da potabilidade da água em consonância com as legislações ambientais vigentes.

Palavras-chave: Cromatografia Líquida; Corpos hídricos subterrâneos; Agricultura.

Apoio financeiro: Bolsa UFFS.

Trabalho selecionado para a JNIC: UFFS

Introdução

O município de Cerro Largo está localizado na região noroeste do estado do Rio Grande do Sul, com abastecimento de água subterrânea por poços tubulares. A região passa por uma crescente demanda agrícola, com conseqüente aumento no uso de agrotóxicos, que podem lixiviar e permanecer nos corpos hídricos. Dessa forma, estudos de monitoramento das águas da região são necessários, em especial as águas utilizadas para consumo humano.

A presença de agrotóxicos na água pode acarretar em graves implicações à saúde pública, especialmente quando a água contaminada é destinada ao abastecimento público (PALMA e LOURENCETTI, 2011). A ingestão de contaminantes orgânicos ao longo do tempo, dependendo das características do contaminante, tende a acumular no organismo, implicando em diversas doenças graves como alguns tipos de cânceres e complicações no sistema hormonal. (DE LARA, 2019).

A área de estudo possui intensa atividade agrícola, sendo caracterizado pela agricultura familiar e produção graneleira de soja, milho e trigo. Essas culturas tendem a utilizar um grande número de agrotóxicos para garantir a produção. Um agravante no panorama é a localização do município, aproximadamente 60 km da fronteira internacional com a Argentina, o que facilita a entrada de produtos para fins agrícolas que estão fora do permitido pela legislação (FRAGA *et al*, 2016).

O presente trabalho teve por objetivo determinar a possível presença de multiresíduos de agrotóxicos em amostras de água subterrânea, totalizando 26 agrotóxicos, entre fungicidas, inseticidas e herbicidas, sendo que alguns compostos possuem valor máximo permitido (VMP) descrito na Portaria GM/MS Nº 888/2021 do Ministério da Saúde e no Rio grande do Sul, pela Portaria RS/SES Nº 320/2014. O estudo se deu em 10 pontos de uso da água para abastecimento público no município de Cerro Largo/RS, sendo, 5 em área urbana e 5 na zona rural. Utilizou-se extração em fase sólida (SPE, do inglês Solid Phase Extraction) e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS, do inglês, Liquid Chromatography-Mass Spectrometry).

Metodologia

As coletas foram realizadas em 5 locais da região urbana e 5 da área rural da cidade de Cerro Largo/RS, em novembro (na estação primavera), no ano de 2021, como ilustrados na Figura 1.

Figura 1. Pontos de coleta na zona urbana (P1, P2, P3, P4, P5) e Zona rural (P6, P7, P8, P9, P10).



Fonte: Elaborado pelas autoras, (2022).

Ao selecionar os locais de coleta, a questão mais relevante para a escolha dos pontos foi relacionada ao grande percentual de famílias que utilizam da água subterrânea (poços tubulares) para consumo humano e também a relação das localidades serem próximas a lavouras, havendo assim a possibilidade de estudar a influência sobre as águas e o uso de agrotóxicos aplicados nesses cultivos.

A coleta realizada na primavera teve o plantio recorrente de milho e soja. Em cada ponto, foi amostrado 1 L de água em frascos âmbar, após, foram transferidos sob refrigeração até o laboratório de Química Instrumental da UFFS *Campus Cerro Largo*.

O preparo de amostras baseia-se na técnica de SPE, com a determinação das análises por LC-MS. Utilizou-se 250 mL da amostra filtrada com uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm , para remover qualquer tipo de material sólido. Após acidificam-se a pH 3, pois existem compostos que interagem melhor em meio ácido. Em seguida, as amostras foram percoladas por cartuchos de C18_{e-c} (500 mg, 3mL, já condicionados com metanol e água ultrapura) em um fluxo de 10 ml min⁻¹ e eluição dos analitos com 2 mL de metanol, resultando num fator de pré-concentração de 125 vezes.

As condições do sistema HPLC-MS para a separação cromatográfica foram: Coluna analítica Athena com C18_{e-c} (50 mm x 2,1 mm d.i x 3,0 μm). O forno foi estabilizado a uma temperatura de 30 °C. A fase móvel utilizada foi metanol (B) e água ultrapura (A) ambos acidificados com ácido fórmico grau HPLC a 0,1% e formiato de amônio 5 mmol L⁻¹, com eluição em gradiente, a qual início com 10% de B, mantendo por 0,25 min e aumentando para 48% até 2 min, após sobe para 100% de B até 8 min, mantém por 1 min e retorna às condições iniciais até 11 min e mantém essa condição por mais 3 min. O tempo de corrida cromatográfica foi de 13 minutos.

O método SPE-LC-MS para 26 agrotóxicos em água vem sendo rotineiramente usado e revalidado a cada ano no Laboratório de Análise Instrumental (UFFS), local onde foram realizadas as quantificações dos agrotóxicos.

Resultados e Discussão

Entre os 26 agrotóxicos monitorados, três foram detectados, em todos os pontos de coletas, sendo estes com seus respectivos limites de quantificação do método (LOQm): Fipronil (LOQm 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$); Piraclostrobina (LOQm 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$); Profenofós (LOQm 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$), porém os compostos foram detectados abaixo do limite de quantificação do método, no qual indica o menor nível de detecção alcançado na validação do método. Quando quantificado em concentrações menores que deste nível, não se apresenta o valor encontrado, devido a limitada certeza do valor exato. Assim, mesmo que detectados em pequenas concentrações abaixo do LOQm, não é um indicador do composto não estar presente na matriz de estudo, pois os princípios ativos podem evidenciar um potencial de transporte para o solo ou corpo hídrico pertencente ao local, sendo assim, é necessário correlacionar esses coeficientes e propriedades físicas químicas para cada composto.

Para a classificação físico química dos agrotóxicos tem-se os seguintes parâmetros: O Coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}), indica a retenção do agrotóxico no solo, sendo utilizado para comparar a adsorção relativa do agrotóxico ao solo. Quando esse valor é alto acima de 500, essa adsorção será também, logo, substâncias com alto K_{oc} nas quais são pouco solúveis em água, podendo ser transportadas por partículas de sedimento, ao invés da água. Valores de K_{oc} menores que 500 (baixa adsorção) indicam potencial considerável de perdas por lixiviação (AMARAL, 2011).

O índice de GUS é o indicador do potencial de carreamento dos agrotóxicos por lixiviação, considera a persistência do agrotóxico no solo e a força motriz que impede a lixiviação do composto. Quanto maior a meia vida e menor a sorção da molécula, maior será o valor de GUS. Solubilidade em água representa a quantidade máxima de uma substância que pode ser dissolvida em 1L de água, quando essa substância apresenta alta solubilidade são maiores as chances dela se transportar do solo para a água, enquanto for baixa a solubilidade menor será o risco de contaminação da água e maior a permanência no solo (IUPAC, 2022).

O fipronil possui o índice de GUS=2,45, sendo passível de sofrer lixiviação ou não, entretanto quando

levado em consideração outras propriedades pertencentes desse composto, analisa-se um tempo de meia vida alta no solo aeróbio e na água o tempo de meia vida é em torno de 142 dias e 54 respectivamente, assim podemos analisar que o mesmo possui estabilidade na água e persistência no solo, além K_{oc} indicar que o composto é levemente móvel no solo ($K_{oc} = 825 \text{ mL g}^{-1}$), o que levaria à uma possível lixiviação deste composto.

Portanto, sua presença em amostras de água pode estar relacionada ao seu amplo uso e lenta degradação na água (MARCHESAN *et al.*, 2010). Além disso, em baixas concentrações, esse agrotóxico tem maior afinidade pela fase aquosa do solo e, portanto, pode ser transportado mais facilmente para camadas mais profundas (SILVA *et al.*, 2011).

O piraclostrobina possui o índice de GUS=0,05, obtendo baixa ocorrência de lixiviação. O índice de GUS não leva em consideração o tipo de prática usual no solo da região de estudo, analisa-se um tempo de meia vida baixo no solo com valor em torno de 42 dias, podendo analisar que o mesmo não possui estabilidade na água e nem persistência no solo, além do K_{oc} indicar que o composto não é móvel no solo ($K_{oc} = 9770 \text{ mL g}^{-1}$), o que nos faz concluir a baixa possibilidade de lixiviação deste composto.

O composto profenofós possui probabilidade baixa de lixiviação GUS = 0,59 (IUPAC, 2022). Tendo em vista que, o índice de GUS desconsidera as características do solo e de práticas de uso e ocupação do solo de cada local, que, juntamente com as propriedades físico-químicas dos compostos, são importantes fatores que influenciam na mobilidade dos agrotóxicos para camadas mais profundas do solo (SILVA *et al.*, 2011).

Entretanto, apesar de ser um composto classificado com baixa probabilidade de lixiviação, a sua presença foi detectada em mananciais superficiais em estudos como o realizado por Toan *et al.* (2013), que ao monitorarem as águas de consumo humano quanto a presença de 116 agrotóxicos no Vietnã, verificaram a presença de profenofós em 4,8% das amostras, com concentração média de $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$. Enquanto que nas águas subterrâneas o profenofós foi detectado em estudos como o realizado por Shakerkhatibi *et al.* (2014), que ao analisarem a presença de resíduos de agrotóxicos em águas subterrâneas em áreas rurais no noroeste do Irã, verificaram a presença de profenofós em 87,2% das amostras, com concentração média de $0,021 \mu\text{g L}^{-1}$.

Conclusões

Apesar dos compostos serem detectados abaixo do LOQm, o monitoramento quanto a agrotóxicos na região é de extrema importância, pois, pode-se por meio deste averiguar se existe a presença desses compostos agrotóxicos em concentrações maiores em outras estações do ano visto que, a região tem um forte crescimento agrícola.

Dessa forma, pode-se concluir que o abastecimento público de água do município de Cerro Largo apresenta boa qualidade, referente a agrotóxicos, pois dos 26 analisados somente 3 foram quantificados abaixo do LOQm.

Referências bibliográficas

AMARAL, A. B., Avaliação de mananciais subterrâneos e superficiais da bacia do Córrego Sossego considerando o uso para abastecimento doméstico e irrigação –contaminação por agrotóxico. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental** - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

BRASIL. Secretaria estadual da saúde RS. **Portaria SES RS nº 320, de 28 de abril de 2014**. Disponível em: <https://www.cevs.rs.gov.br/upload/arquivos/201705/11110603-portaria-agrotoxicos-n-320-de-28-de-abril-de-2014.pdf>. Acesso em: 10 Mar. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília DF, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 10 Mar. 2022.1.

BRASIL. Secretaria estadual da saúde RS. **Portaria SES RS nº 320, de 28 de abril de 2014**. Disponível em: <https://www.cevs.rs.gov.br/upload/arquivos/201705/11110603-portariaagrotoxicos-n-320-de-28-de-abril-de-2014.pdf>. Acesso em: 10 Mar. 2022.

DE LARA, S. S. *et al.* A agricultura do agronegócio e sua relação com a intoxicação aguda por agrotóxicos no Brasil. **Hygeia-Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, v. 15, n. 32, p. 1-19, 2019.

FRAGA, W. G. C, *et al.* Identificação dos Principais Ingredientes Ativos em Agrotóxicos Ilegais Apreendidos pela Polícia Federal do Brasil e Quantificação do Metsulfurom-metilico e Tebuconazol. **Revista Virtual de Química**, 8(3), 561-575; 2016.

IUPAC. **The PPDB. A to Z list of Active Ingredients**. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. Acesso em: 10 Mar. 2022.

MARCHESAN, E. *et al.* Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Rev. Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 5, p. 1053- 1059, mai. 2010.

PALMA, D. C. de A.; LOURENCETTI, C. Agrotóxicos em água e alimentos: risco à saúde humana; **Revista Brasileira Multidisciplinar**; v. 14; n. 2; p. 7-21; 2011.

SILVA, D. R. O. *et al.* Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. Rev. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 748-752, fev. 2011.

SHAKERKHATIBI, M. *et al.* Pesticides Residue in Drinking Groundwater Resources of Rural Areas in the Northwest of Iran. Rev. **Health Promotion Perspectives**, v. 4, n. 2, p. 195-205, 2014.

TOAN, P. V. *et al.* Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam. Rev. **Science of the Total Environment**, v. 452-453, p. 28-39, 2013.