

IV-193 - MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DE REGIÕES AGROPECUÁRIAS DO PARANÁ

Thais Borini de Melo⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina (UTFPR-Ld). Mestranda em Engenharia de Edificações e Saneamento na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Sarah Sasaki Jurkevicz

Engenheira Ambiental (UTFPR-Ld). Mestranda em Engenharia de Edificações e Saneamento (UEL).

Vilson Gomes da Assunção Júnior

Engenheiro Civil (UEL). Mestrando em Engenharia de Edificações e Saneamento (UEL).

Amanda Alcaide Francisco

Engenheira Ambiental (UTFPR-Ld). Mestra em Engenharia de Edificações e Saneamento (UEL). Doutoranda em Engenharia Civil (UEL).

Cássia Reika Takabayashi Yamashita

Farmacêutica (UEL). Mestra e Doutora em Ciência de Alimentos (UEL). Pós-Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (UEL).

Endereço⁽¹⁾: Rodovia Celso Garcia Cid - Pr 445 Km 380 - Londrina - PR - CEP: 86.057-970 - Brasil – Laboratório de Hidráulica e Saneamento - Tel: (43) 3371-5826 - e-mail: thais_bm@hotmail.com

RESUMO

Atividades humanas poluem os recursos hídricos, acarretando na perda da qualidade das águas e impactos socioambientais. Dentre os contaminantes típicos, têm-se os agrotóxicos, que são comuns na região do Paraná, conhecido pelo seu potencial agrícola. As moléculas de pesticidas são difíceis de serem removidas pelo processo convencional de tratamento de água. Além disso, são persistentes no meio aquático e representam risco à saúde humana e animal. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar e monitorar a presença de agrotóxicos em águas de mananciais superficiais das bacias hidrográficas do Rio Tibagi e do Rio Iguaçu, no estado do Paraná. Na Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, foram realizadas três coletas no Ribeirão Cafezal e no Rio Tibagi (08/08/2016, 05/12/2016 e 09/02/2017). Já na Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçu, foram coletadas amostras em duas represas, Reservatório Iraí e Reservatório Piraquara II, no dia 04/10/2016. O método de preparo de amostras consistiu em extração em fase sólida (SPE), utilizando cartuchos C18 ODS. O monitoramento da presença de agrotóxicos foi realizado pela técnica de Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (UPLC-MS/MS). O método cromatográfico implementado permite a identificação e quantificação de 17 agrotóxicos distintos. A segunda coleta realizada no Rio Tibagi (05/12/2016) foi a que apresentou presença de maior número de diferentes agrotóxicos e também indicou a maior concentração quantificada dentre as demais, resultando em 177,4 ng L⁻¹ para o herbicida Atrazina. No caso do Ribeirão Cafezal e do Rio Tibagi, as coletas efetuadas em período mais quente e chuvoso indicaram presença de maior número de diferentes compostos e em concentrações, no geral, mais elevadas. Para os agrotóxicos estudados neste trabalho que são listados na Resolução CONAMA n° 357/2005 e/ou na Portaria MS n° 2.914/2011 (Malation, Atrazina, Carbendazim, Diuron, Tebuconazol, Carbofurano, Alaclor, Metolaclo e Simazina), todas as concentrações observadas apresentaram-se abaixo dos limites estabelecidos e em concentrações da ordem de ng L⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Águas para abastecimento, contaminação hídrica, análises de pesticidas, qualidade da água.

INTRODUÇÃO

As atividades humanas vêm, nas últimas décadas, poluindo os ambientes aquáticos de maneira desenfreada. A constante perda da qualidade dessas águas acarreta em problemas socioambientais, de forma que a sociedade e os governos têm cobrado a minimização dos danos, através de leis e programas educacionais.

A utilização de agrotóxicos na agricultura gera problemas graves de contaminação às águas superficiais e subterrâneas. A contaminação ocorre, principalmente, pelo lançamento direto, pelas lavagens de equipamentos, pelos cultivos nas margens de recursos hídricos e pelo carreamento da chuva.

Os agrotóxicos são constituídos por moléculas biologicamente ativas, difíceis de serem removidas pelo processo convencional de tratamento de água. Herbicidas como a atrazina, por exemplo, possuem abrangente aplicação, mas são bastante persistentes no meio aquático, apresentando efeitos nos sistemas neuroendócrino e reprodutivo e potencial carcinogênico (ZANINI *et al.*, 2014).

As estações de tratamento de água constantemente se deparam com a presença de agrotóxicos em águas, sendo necessária tecnologia eficiente para a redução da concentração desses compostos aos padrões de potabilidade. No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 2011, trata dos padrões de potabilidade da água e lista diversos agrotóxicos que devem ser monitorados.

De acordo com Voltan *et al.* (2016), o tratamento de água pela técnica de ciclo completo não é eficiente para a remoção de microcontaminantes orgânicos, tais como os agrotóxicos. Portanto, é necessária a investigação da qualidade da água bruta e a adoção de tecnologias de pré ou pós-tratamento econômica e ambientalmente viáveis, as quais sejam também satisfatórias para a remoção desses compostos.

Em relação às Bacias Hidrográficas do Paraná, a agropecuária é a principal atividade econômica da Bacia do Rio Tibagi, com plantações de soja, milho, feijão, trigo e café. Tanto no Alto, quanto no Baixo Tibagi, tem-se áreas de agricultura intensa. Nas cabeceiras da Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçu, verifica-se alta concentração de atividades industriais (a maioria relacionada à agropecuária), comerciais e de serviços. Já no interior, tem-se a predominância da atividade agropecuária, destacando-se as culturas de soja e trigo e pastagens (PARANÁ, 2010).

No ano de 2011, o volume de agrotóxicos comercializados no Paraná foi de 96,1 milhões de kg. Convém ressaltar que este é o terceiro maior estado consumidor de agrotóxicos no Brasil (SIAGRO, 2012). A Bacia do Baixo Iguaçu apresenta indicador de consumo de agrotóxico superior a 10 kg ha⁻¹ ano. As bacias do Alto e Baixo Tibagi também possuem registros de elevado consumo de agrotóxicos, com volumes variando de 8 a 10 kg ha⁻¹ ano. Sendo assim, essas regiões devem ser priorizadas quando se trata de ações de monitoramento da informação e controle ambiental (PARANÁ, 2013).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar e monitorar a presença de agrotóxicos em águas de mananciais superficiais das bacias hidrográficas do Rio Tibagi e do Rio Iguaçu, no estado do Paraná, utilizados também para abastecimento humano.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de água em quatro mananciais superficiais utilizados para abastecimento público, pertencentes a duas Bacias Hidrográficas distintas. Na Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, foram realizadas três coletas no Ribeirão Cafezal e no Rio Tibagi, nos dias 08 de agosto e 05 de dezembro de 2016 e no dia 09 de fevereiro de 2017. Já na Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçu foram coletadas amostras em duas represas, Reservatório Iraí e Reservatório Piraquara II, no dia 04 de outubro de 2016. A Tabela 1 relaciona as coordenadas dos pontos de coleta, enquanto a Figura 1 apresenta a localização espacial dos mesmos.

Tabela 1: Coordenadas dos pontos de coleta (Datum: Sirgas 2000).

| BACIA HIDROGRÁFICA | | | |
|--|---|--|--|
| TIBAGI | | IGUAÇU | |
| RIBEIRÃO CAFEZAL | RIO TIGABI | RESERVATÓRIO IRAÍ | RESERVATÓRIO PIRAQUARA II |
| E: 480.391 N: 7.416.986 Zona: 22 K | E:499.926 N: 7.415.117 Zona: 22 K | E: 692.005 N: 7.187.850 Zona: 22 J | E: 691.775 N: 7.179.070 Zona: 22 J |

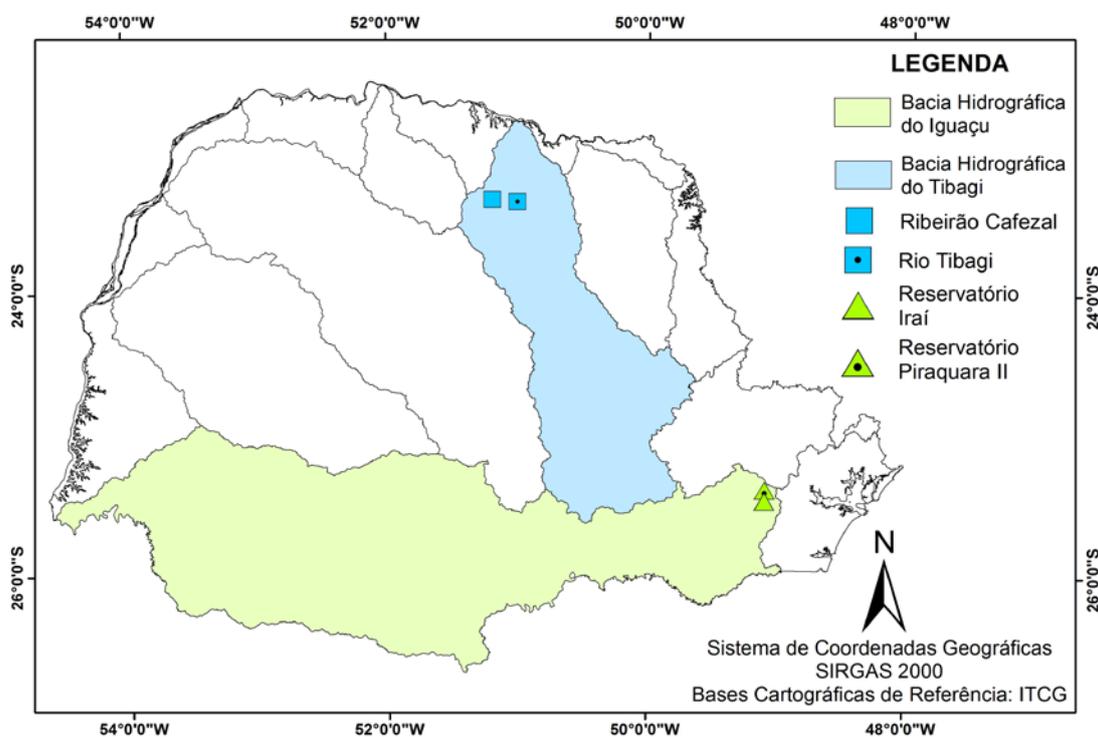


Figura 1: Localização dos pontos de coleta no estado do Paraná.

A coleta e a preservação das amostras foram realizadas conforme os requisitos descritos no método 1060 (APHA, 2012). A preparação das amostras foi realizada seguindo metodologia adaptada de Montagner *et al.* (2014) e consistiu, primeiramente, na filtração de 500 mL de cada coleta em membranas de fibra de vidro e éster de celulose, com porosidade de 1,2 e 0,45 μm , respectivamente, seguida de extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* - SPE), utilizando cartucho com 500 mg de sílica C18 ODS (clorodimetiloctadecilsilano, marca Fuji Silyca Chemical LTD).

Cada cartucho de extração foi previamente acondicionado/ativado com metanol (4 mL), acetonitrila (4 mL) e água ultrapura (4 mL). Após a extração de 500 mL de cada amostra, realizada sob vácuo em vazão de 10 mL min^{-1} , os compostos adsorvidos foram eluídos em metanol (4 mL) e acetonitrila (4 mL) e secos em fluxo de nitrogênio. Posteriormente à secagem, foi adicionado 1 mL de mistura de água ultrapura e metanol na proporção de 90:10, de forma que cada amostra foi concentrada 500 vezes.

As amostras extraídas foram filtradas em membrana de PTFE (politetrafluoroetileno) de 0,2 μm de porosidade e analisadas em UPLC-MS/MS (Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas/ACQUITY UPLC, Waters, EUA), com emprego de coluna C18 (Acquity UPLC BEH C18 1,7 μm , 2,1x50 mm), vazão de fase móvel de 0,45 mL min^{-1} , tempo de corrida de 10 minutos, volume de injeção de 10 μL e temperatura da coluna de 40°C. Foi utilizada ionização por *electrospray* positivo, com as seguintes fases móveis em modo gradiente: ácido fórmico (0,1%) em água e ácido fórmico (0,1%) em metanol.

O método MRM (Monitoramento de Reações Múltiplas) implementado no UPLC-MS/MS foi adaptado de Chiaradia *et al.* (2008) e permitiu a identificação e quantificação dos seguintes agrotóxicos: Malation, Clomazona, Tebuthiuron, Hexazinona, Atrazina, Carbendazim, Diuron, Tebuconazol, Carbofurano, Ametrina, Imidacloprido, Alaclor, Fluroxipir, Imazaquim, Imazetapir, Metolacoloro e Simazina. Esses agrotóxicos foram selecionados com base no uso do solo das Bacias Hidrográficas estudadas, visto que, segundo Paraná (2010), as duas bacias possuem plantações de soja, milho, feijão, trigo e café, para as quais são empregados os agrotóxicos mencionados acima. A implementação do método MRM envolveu, além da otimização do uso das fases móveis, a análise dos tempos de retenção de cada composto e das transições e quebras no espectrômetro de massas.

Foram elaboradas curvas analíticas utilizando os padrões dos agrotóxicos selecionados e, com base nos picos dos cromatogramas obtidos, foi possível realizar uma correlação com as áreas encontradas nas amostras

coletadas. O Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) do método foram calculados conforme descrito pela Anvisa (2003).

RESULTADOS

A Figura 2 apresenta os cromatogramas dos agrotóxicos analisados, com seus respectivos tempos de retenção.

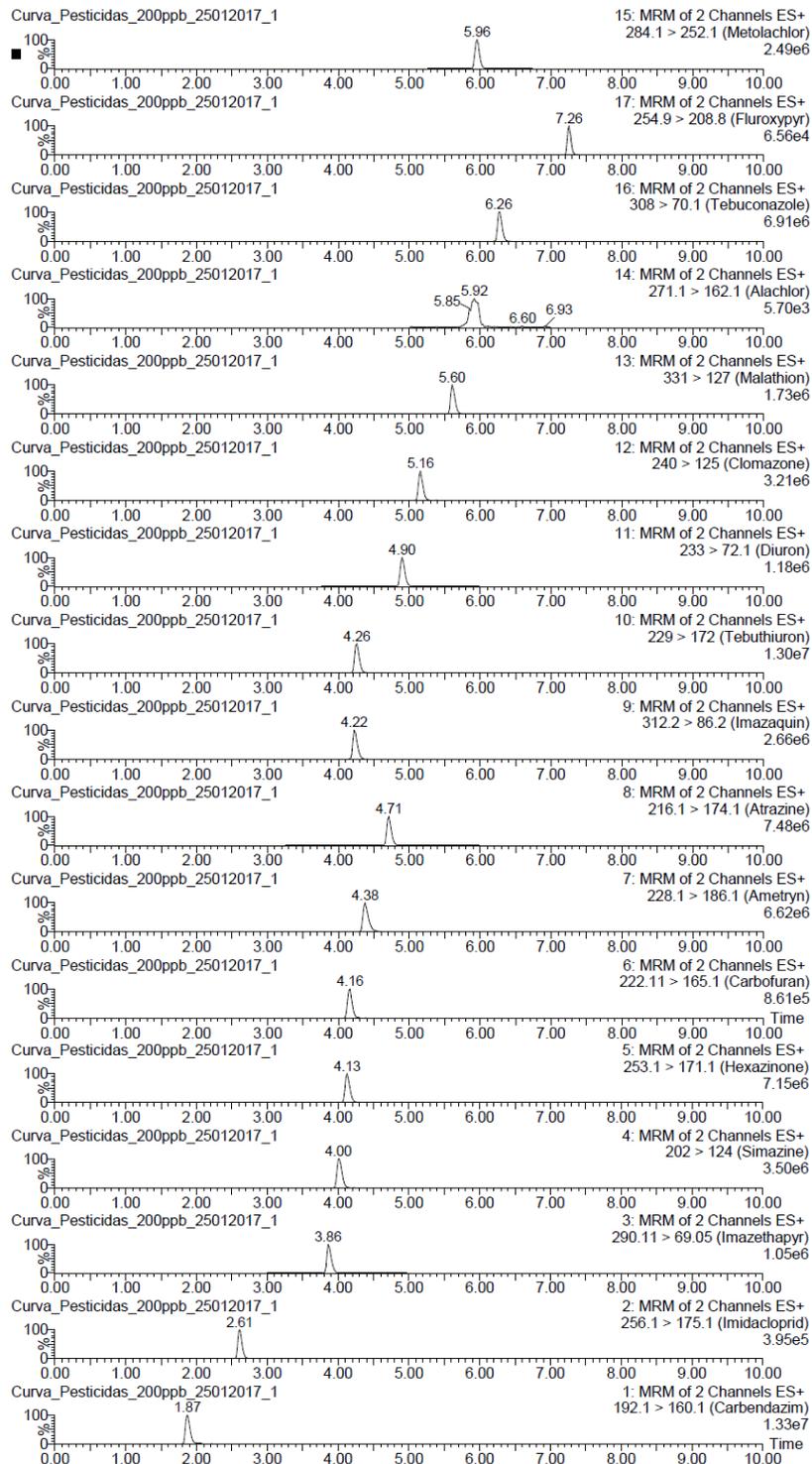


Figura 2: Cromatogramas padrão para os agrotóxicos analisados.

Tem-se na Figura 3 as curvas de calibração dos agrotóxicos estudados, com ajuste linear, coeficiente de determinação (R^2), LD e LQ.

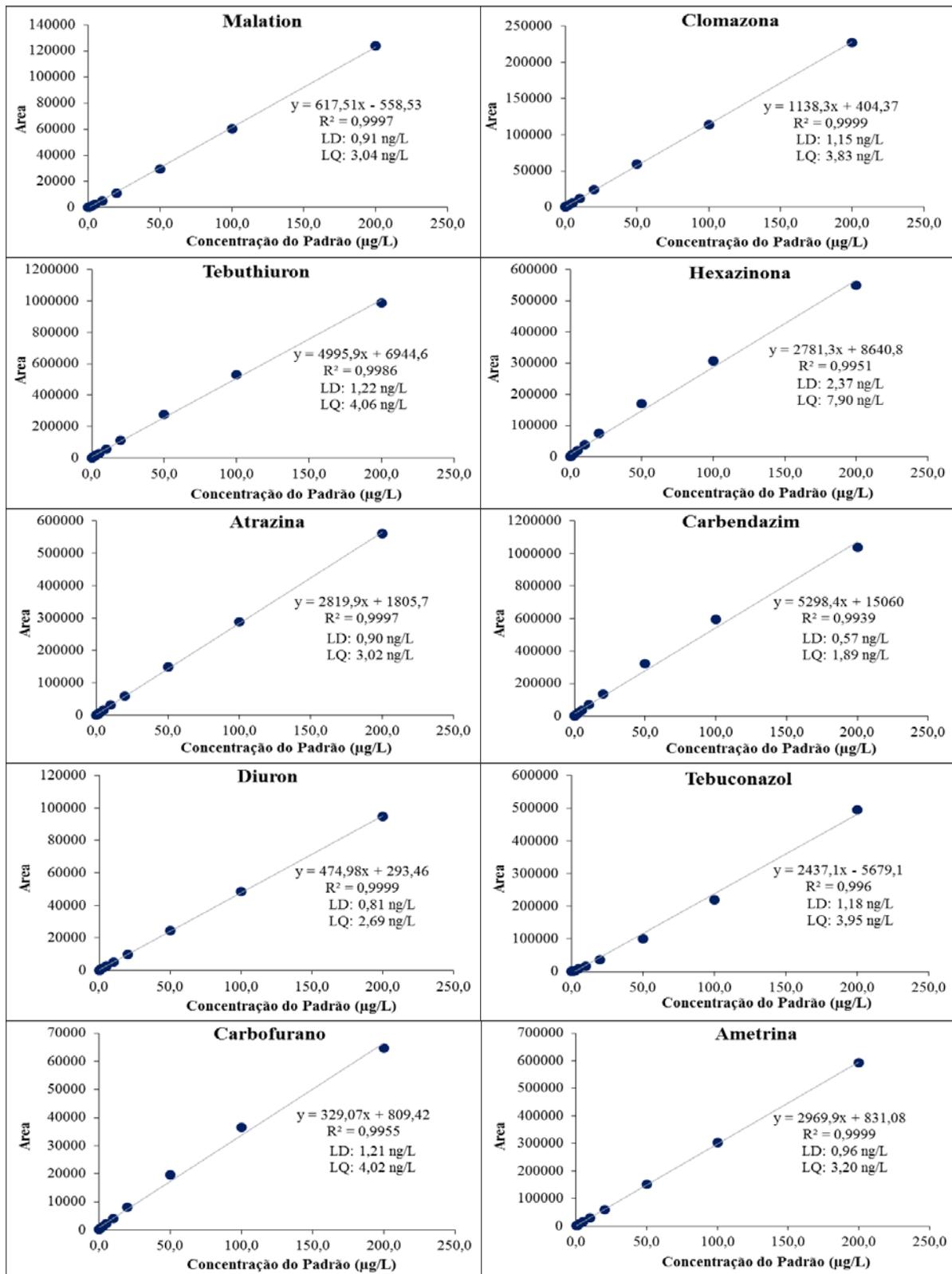


Figura 3: Curvas de calibração e seus respectivos LD e LQ.

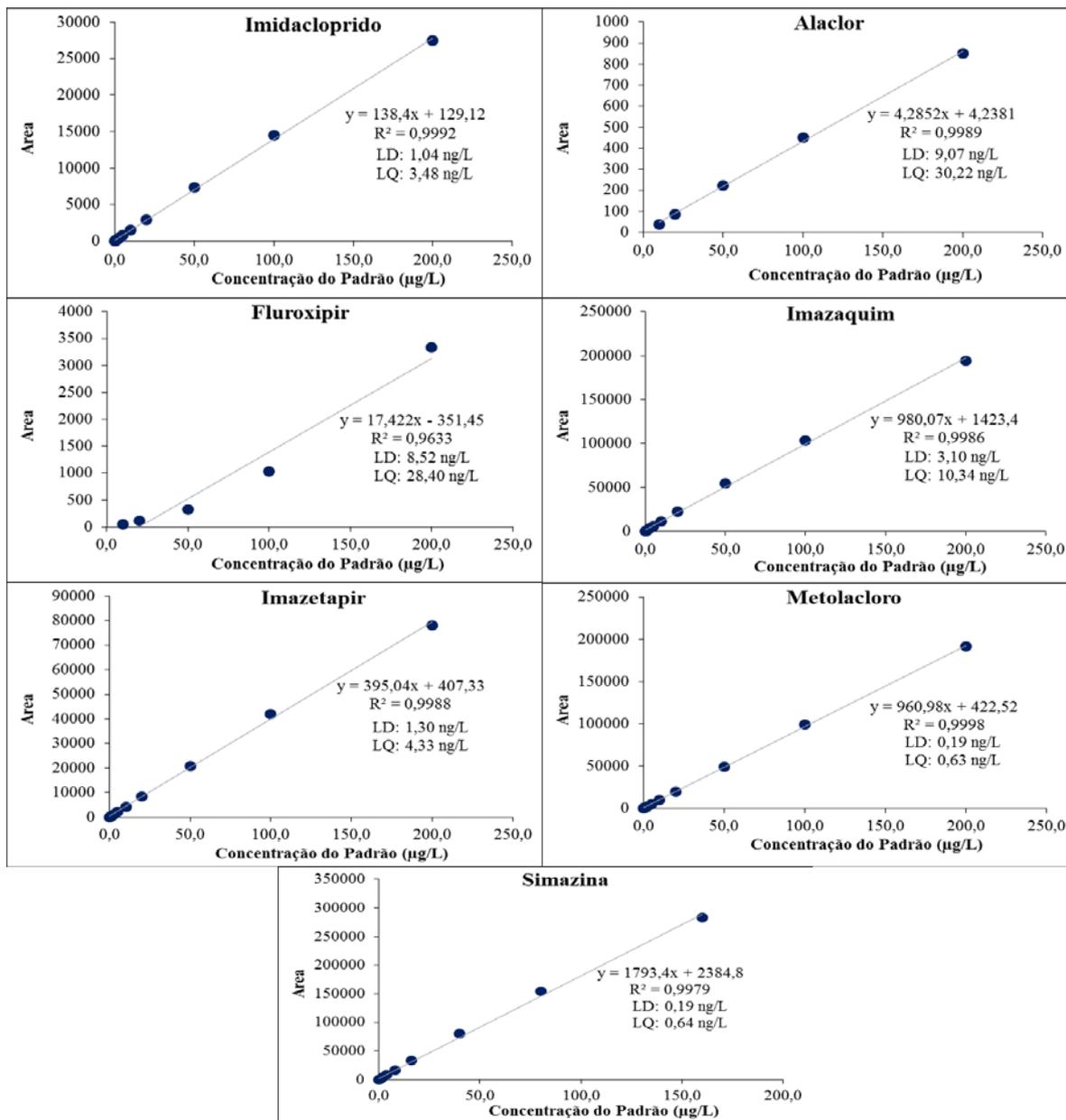


Figura 3 (continuação): Curvas de calibração e seus respectivos LD e LQ.

Observando a Figura 2, pode-se afirmar que todos os agrotóxicos apresentaram tempos de retenção entre 3 e 8 minutos, de forma que os parâmetros cromatográficos adotados foram eficientes, permitindo o monitoramento dos 17 compostos na mesma corrida.

Pela Figura 3, nota-se que os maiores coeficientes de determinação obtidos foram os dos compostos Clomazona, Diuron e Ametrina, que apresentaram R² de 0,9999, representando os melhores ajustes lineares. No geral, todos os valores de R² resultaram superiores a 0,99, com exceção do Fluroxipir, que apresentou R² de 0,9633.

Quanto ao Limite de Detecção, os menores valores observados e, conseqüentemente, os agrotóxicos para os quais o método é mais sensível, foram os do Metolacoloro (0,19 ng L⁻¹), da Simazina (0,19 ng L⁻¹) e do Carbendazim (0,57 ng L⁻¹).

O Limite de Detecção, conforme Anvisa (2003), é “a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado”. Sendo assim, é importante também avaliar o Limite de Quantificação do método cromatográfico.

O Limite de Quantificação está relacionado a menor quantidade que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis para um determinado analito (ANVISA, 2003).

Para o método desenvolvido, os menores valores de LQ foram: 0,63 ng L⁻¹ (Metolaclo), 0,64 ng L⁻¹ (Simazina) e 1,89 ng L⁻¹ (Carbendazim). Os maiores valores de LQ foram obtidos para os agrotóxicos Alaclor (30,22 ng L⁻¹), Fluroxipir (28,40 ng L⁻¹) e Imazaquim (10,34 ng L⁻¹).

Na Tabela 2 estão contidos os resultados do monitoramento da presença de agrotóxicos nas coletas realizadas.

Tabela 2: Concentração de diferentes agrotóxicos nos pontos avaliados.

| AGROT. | CONCENTRAÇÕES NAS BACIAS HIDROG. (ng L ⁻¹) | | | | | | | | VMP CONAMA 357/2005 (µg L ⁻¹) | VMP PORT. MS 2.914/2011 (µg L ⁻¹) |
|---------------|--|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------------|--|--|
| | TIBAGI | | | | | | IGUAÇU | | | |
| | RIB. CAF. 01 | RIB. CAF. 02 | RIB. CAF. 03 | RIO TIB. 01 | RIO TIB. 02 | RIO TIB. 03 | RES. IRAÍ | RES. PIRAQ. II | | |
| Malation | NQ | 3,9 | 4,2 | NQ | NQ | 4,0 | ND | NQ | 0,1 | - |
| Clomazona | NQ | ND | NQ | NQ | 3,9 | NQ | NQ | NQ | - | - |
| Tebuthiuron | NQ | NQ | NQ | NQ | NQ | NQ | NQ | NQ | - | - |
| Hexazinona | NQ | NQ | NQ | ND | NQ | NQ | ND | ND | - | - |
| Atrazina | NQ | NQ | 11,5 | 8,2 | 177,4 | 60,8 | ND | NQ | 2,0 | 2,0 |
| Carbendazim | NQ | 26,8 | 7,4 | NQ | 9,2 | 20,7 | NQ | NQ | - | 120,0 (+benomil) |
| Diuron | NQ | 6,0 | NQ | NQ | 5,2 | 3,8 | NQ | NQ | - | 90,0 |
| Tebuconazol | 9,1 | 4,4 | 5,8 | 5,0 | 6,0 | 8,8 | 4,1 | 4,0 | - | 180 |
| Carbofurano | ND | NQ | ND | ND | NQ | ND | ND | ND | - | 7,0 |
| Ametrina | ND | NQ | NQ | NQ | NQ | NQ | ND | ND | - | - |
| Imidacloprido | ND | NQ | 7,9 | NQ | 5,6 | 10,3 | ND | ND | - | - |
| Alaclor | ND | ND | ND | ND | ND | ND | NQ | ND | 20 | 20 |
| Fluroxipir | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | - | - |
| Imazaquim | ND | ND | ND | ND | ND | NQ | ND | ND | - | - |
| Imazetapir | NQ | ND | ND | NQ | ND | NQ | ND | ND | - | - |
| Metolaclo | NQ | 0,7 | 11,6 | NQ | 4,1 | 43,0 | 6,9 | 1,7 | 10 | 10 |
| Simazina | NQ | NQ | NQ | NQ | 2,2 | NQ | NQ | NQ | 2,0 | 2,0 |

OBS: ND = não detectado / NQ = detectado, mas não quantificável / VMP = Valor Máximo Permitido.

Com base nos resultados da Tabela 2, observa-se que a coleta Rio Tibagi 02 foi a que apresentou maior número de diferentes agrotóxicos (8 compostos: Clomazona, Atrazina, Carbendazim, Diuron, Tebuconazol, Imidacloprido, Metolaclo e Simazina), considerando os inclusos no método MRM implementado.

Além disso, essa mesma coleta possuiu a maior concentração quantificada dentre as demais, resultando em 177,4 ng L⁻¹ para o herbicida Atrazina, indicado para culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo, segundo Nortox (2014). Ressalta-se que as regiões analisadas possuem plantações de milho.

O fungicida sistêmico Tebuconazol foi o único encontrado em concentrações acima do seu limite de quantificação em todas as coletas analisadas, com valores de 9,1; 4,4; 5,8; 5,0; 6,0; 8,8; 4,1; e 4,0 ng L⁻¹ para o Ribeirão Cafezal (Coletas 01, 02 e 03), Rio Tibagi (Coletas 01, 02 e 03), Reservatório Iraí e Reservatório Piraquara II, respectivamente. O Tebuconazol é utilizado em culturas de soja e trigo (NORTOX, 2016), as quais também são encontradas na região estudada.

O agrotóxico Metolacloro está presente em 6, dentre as 8 coletas realizadas. De acordo com a Anvisa (2017), o Metolacloro é um herbicida para aplicação em pré-emergência das ervas daninhas nas culturas de milho, cana-de-açúcar e soja.

Os mananciais superficiais para os quais identificou-se a menor presença de agrotóxicos foram: Ribeirão Cafezal, Coleta 01 (apenas um composto); Rio Tibagi, Coleta 01, Reservatório Iraí e Reservatório Piraquara II (dois compostos).

Pode-se afirmar que, no caso do Ribeirão Cafezal e do Rio Tibagi, onde foram realizadas 3 coletas distintas, as coletas efetuadas em período mais quente e chuvoso (dezembro e fevereiro) indicaram presença de maior número de diferentes compostos e em concentrações, no geral, mais elevadas.

Para os agrotóxicos listados na Resolução CONAMA nº 357/2005 e/ou na Portaria MS nº 2.914/2011 (Malation, Atrazina, Carbendazim, Diuron, Tebuconazol, Carbofurano, Alaclor, Metolacloro e Simazina) todas as concentrações observadas estão abaixo dos limites estabelecidos, visto que foram encontradas concentrações na faixa de ng L^{-1} e as legislações permitem concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

CONCLUSÕES

Os resultados permitiram concluir que o Rio Tibagi foi o manancial com maior presença de tipos e concentrações de agrotóxicos analisados, chegando a $177,4 \text{ ng L}^{-1}$ para a Atrazina.

O Tebuconazol foi identificado em todas as coletas analisadas, enquanto o Metolacloro foi identificado em seis, dentre as oito amostras.

Embora tenha-se identificado pelo menos um tipo de agrotóxico em cada uma das amostras, é importante mencionar que todas as concentrações observadas estão abaixo dos limites estipulados pelas legislações brasileiras pertinentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. ed. Washington, DC: APHA, AWWA, WPCF. 1082 p.
2. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da União, Brasília, 02 jun. 2003.
3. _____. M16 – Metolacloro. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/Microsoft%2BWord%2B%2BM16%2B%2Bmetolacloro.pdf/9b1bab1a-9c37-4f8e-b210-b5daf13fac4c>> Acesso em: 25 mai. 2017.
4. BRASIL. Resolução CONAMA 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. Diário Oficial, Brasília, 2005.
5. _____. Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2011.
6. CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. Química Nova, v. 31, n. 3, 623-636, 2008.
7. MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C. S. F.; UMBUZEIRO. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). Analytical Methods, 6, p. 6668-6677, 2014.
8. NORTOX. Atrazina. Disponível em: <<http://www.nortox.com.br/produto/herbicidas/atrazina>> Acesso em: 12 dez. 2016.
9. _____. Tebuconazole Nortox. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Fungicidas/tebuconazole_nortox.pdf> Acesso em: 12 dez. 2016.

10. PARANÁ. Bacias Hidrográficas do Paraná. Série Histórica. Curitiba: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA, 2010.
11. _____. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Indicadores de desenvolvimento sustentável por bacias hidrográficas do estado do Paraná. Curitiba: IPARDES, 2013.
12. SIAGRO. Curitiba: ADAPAR/SEAB, 2012. Disponível em: <<http://www.siagro.seab.pr.gov.br/siagro/>>. Acesso em: 14 mai. 2017.
13. VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D.; PASCHOALATO, C. F. R.; DI BERNARDO, L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. Eng. Sanit. Ambient., v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016.
14. ZANINI, J.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L.; TANGERINO, E. P.; AMÉRICO, J. H. P.; ORTIZ, I. A. S. Atrazine herbicide removal through a combination of slow sand filtration and granular activated carbon filters. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia., v. 37, n. 2, p.125-134, 2014.