



DIAGNÓSTICO DA CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS CAUSADA POR LAVOURAS DE SOJA NA REGIÃO DA FRONTEIRA SUL

LETÍCIA GABRIELHI ROCHA¹, LIZE E. K. BACK², GABRIELLE S. LEITE³, JONAS S. DUGATTO⁴,
LIZIARA C. CABRERA⁵

1 Introdução

O uso excessivo e descontrolado dos agrotóxicos nas lavouras tem sido considerado um importante agente de contaminação do solo e da água (OLIVEIRA *et al*, 2009). Devido à toxicidade dos agrotóxicos, sua permanência e o crescente aumento de seus teores encontrados em diversos compartimentos ambientais, o consumo dessas águas ou suas reutilizações na agricultura podem resultar em riscos à saúde pública (SILVÉRIO *et al*, 2012). Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos Estados Unidos. (EMBRAPA 2019). Em áreas de atividades agrícolas, a principal preocupação é a contaminação dos recursos hídricos com resíduos de agrotóxicos. No que se refere à contaminação dos recursos hídricos, foi estabelecida no Brasil, desde 1990 através da publicação da Portaria MS/GM nº 36/1990, a obrigatoriedade do monitoramento de agrotóxicos em águas de consumo humano, tal diretriz continuou a ser disposta nas Portarias subsequentes. De acordo com a Portaria MS nº 2914/2011, o plano de amostragem de agrotóxicos deve considerar a avaliação dos seus usos na bacia hidrográfica, no manancial de contribuição, bem como a sazonalidade das culturas.

2 Objetivos

O principal objetivo desta pesquisa consiste em determinar a possível presença de agrotóxicos em águas de poços, fontes e açudes na região da Fronteira Sul, verificando o quanto a população local pode estar exposta a esse tipo de contaminação.

3 Metodologia

Os pontos de coleta foram nos seguintes municípios: Salvador das Missões/RS, Cerro Largo/RS, São Pedro do Butiá/RS, Planalto/PR; Guatembú/SC, Águas Frias/SC e Chapecó/SC. As amostras foram coletadas em

1 Graduada de Química Licenciatura, Universidade Federal da Fronteira sul, *campus Cerro Largo*, contato: leticiagr2103@outlook.com

2 Mestranda de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira sul, *campus Cerro Largo*, contato:

lize-kaufmann@hotmail.com

3 Graduada de Química Licenciatura, Universidade Federal da Fronteira sul, *campus Cerro Largo*, contato: gabrielle_leite04@hotmail.com

4 Técnico de Laboratório, Universidade Federal da Fronteira sul, *campus Cerro Largo*, contato: jonas.dugatto@uffs.edu.br

5 Professora Orientadora, Universidade Federal da Fronteira sul, *campus Cerro Largo*, contato: liziara.cabrera@uffs.edu.br



outubro de 2019 em poços, fontes e açudes no período de cultivo da soja. No laboratório as amostras foram filtradas e aplicada a técnica de preparo de amostras com extração em fase sólida (SPE- *Solid Phase Extraction*), com cartucho de C18 (de 500mg, 3mL). A determinação dos 24 agrotóxicos sendo eles: bentazona, atrazina, azoxistrobina, ciproconazol, difenoconazol, clomazona, epoxiconazol, imazetapir, fipronil, melationa, piramicarb, propiconazol, simazina, imazetapirique, carbofurano, tebuconazol, piraclostrobin, penoxsulan, pirazossulfuron, profenofós, tiametoxan, trifloxistrobina, 2,4D e metsulfurom-metilico se deu por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. O método utilizado tem sido usado como rotina no laboratório para diversos estudos de agrotóxicos em água (BACK, 2018).

4 Resultados e Discussão

Em SC e PR, dos agrotóxicos determinados, seis estiveram acima do limite de quantificação, sendo eles: malationa, trifloxistrobina, difenoconazol, imazetapir, simazina e penoxsulan. As concentrações de método malationa variaram de 0,40 a 1,04 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a concentração do trifloxistrobina foi de 0,36 a 1,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 1).

Tabela 1. Agrotóxicos em ($\mu\text{g L}^{-1}$) em Santa Catarina e Paraná

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												VMP*
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	LQm	
Bentazona	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Atrazina	ND	ND	<LQm	<LQm	<LQm	<LQm	ND	ND	<LQm	<LQm	<LQm	0,01	2,0
Difenoconazol	<LQm	ND	0,76	<LQm	<LQm	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	
Imazetapir	ND	ND	ND	ND	0,2	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	
Fipronil	<LQm	<LQm	<LQm	<LQm	<LQm	<LQm	<LQm	<LQm	ND	<LQm	<LQm	0,04	
Malationa	0,80	0,94	1,04	0,64	1,14	0,64	0,74	0,40	0,53	0,80	0,51	0,20	
Propiconazol	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	0,02	
Simazina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,46	ND	ND	0,04	2,0
Tebuconazol	<LQm	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	180,0
Penoxsulan	ND	ND	ND	0,11	ND	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	0,04	
Pirazossulfuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	<LQm	0,04	
Trifloxistrobina	ND	ND	1,12	0,36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	
2,4D	<LQm	<LQm	<LQm	ND	<LQm	<LQm	ND	<LQm	<LQm	<LQm	<LQm	1,00	30,0

Fonte: Elaborado pela autora, 2020. Nota: A, B, C e E – Água de Fontes em Planalto-PR ; D e F – açude Planalto-PR; G – Poço Chapecó-SC; H – Poço Guatembu-SC ; I – Córrego Guatembu-SC ; J – Poço Águas Frias -SC ; K – Córrego Águas -SC Frias-SC; LQm: Limite de Quantificação do método. VMP dos agrotóxicos regulamentados pela Portaria de Consolidação MS N° 05/2017.

Nas amostras do RS (Tabela 2) dos 24 agrotóxicos monitorados, 4 estiveram acima do limite de quantificação do método. Dos analitos quantificados, os encontrados em maior quantidade foram: epoxiconazol (0,04 a 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$), malationa (abaixo do LQ do método na maioria das amostras), pirazossulfuron (1,38 $\mu\text{g L}^{-1}$ em uma amostra) e profenofós (0,33 a 0,41 $\mu\text{g L}^{-1}$).

O malationa é um inseticida de classe toxicológica III, amplamente utilizado devido sua alta eficácia para aplicação foliar na cultura de vários grãos, incluindo soja e milho (ANVISA, 2019). O uso do malationa é de grande relevância na agricultura e no combate de pragas urbanas, como a dengue (INSETIMAX, 2020), porém tem deixado resíduos em águas com concentrações muito além dos valores permitidos para consumo humano.

Tabela 2. Agrotóxicos em ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água no Rio Grande do Sul



Fonte:
pela autora,
L e M – poço
SM; N –
O –açude 1
riacho 1
Açude 2
riacho 2 CL;
de

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$								
	L	M	N	O	P	Q	R	LQm	VM P
2,4D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	1,00	30
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	0,04	
Epoxiconazol	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,06	0,06	0,02	18
Malationa	<LQm	<LQm	<LQm	ND	0,21	<LQm	<LQm	0,20	
Piramicarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	0,08	
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	<LQm	0,02	
Carbofurano	ND	<LQm	ND	ND	<LQm	ND	ND	0,02	
Tebuconazol	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	0,10	180
Piraclostrobina	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	0,20	
Pirazossulfuron	ND	ND	ND	1,38	ND	ND	ND	0,04	
Profenofós	ND	<LQm	<LQm	0,41	ND	0,33	ND	0,20	60 60
Tiametoxan	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	0,20	120

Elaborado
2020. Nota:
1 e 2 em
poço 3 CL;
SM; P –
SPB; Q –
SPB; R –
LQm: Limite

quantificação do método. SM: Salvador das Missões; CL: Cerro Largo/RS; SPB: São Pedro do Butiá/RS. VMP dos agrotóxicos regulamentados pela Portaria de Consolidação MS N° 05/2017.

O epoxiconazol foi encontrado em todas as amostras no RS. Desenvolvido para proteger as culturas inibindo o metabolismo das células de fungos, impedindo o crescimento dos micélios e também limita a produção de conídios (ADAMA, 2018). O pirazossulfuron é utilizado na pré e pós-aplicação de plantas infestantes na cultura do arroz, de classe toxicológica III e classificação toxicológica 5 (ADAPAR, 2019). Já o composto profenofós é de classe toxicológica II e sua modalidade de emprego é na aplicação foliar das culturas (ANVISA, 2019). O profenofós também foi encontrado em outras duas amostras, no ponto M e N, com valores menores que o limite de quantificação do método que é de $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto O e Q com concentrações de $0,41$ e $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$.

Cabe destacar que as legislações brasileiras como a Portaria n°518/2004 do Ministério da Saúde e pela Resolução n°396/2008 do CONAMA, assim com a Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS não contém limite máximo de resíduos para água potável para maioria dos agrotóxicos desse estudo (6 dos 24 agrotóxicos). A Portaria RS/SES N° 320/2014 estabelece padrões de limites máximos em água potável para 7 dos 24 agrotóxicos. Todos os compostos quantificados que apresentam limite na legislação, estão abaixo dos valores máximos permitidos (Tabela 1 e 2). Destaque-se que é preciso atualizações nas legislações Brasileiras, objetivando contemplar maiores números de compostos, principalmente os mais usados na atualidade.

5 Conclusão

Através do método SPE-LC-MS foi possível determinar a presença de vários agrotóxicos em águas. De acordo com o princípio do somatório de princípios ativos, os que mais se destacam são os pontos C e D (Planalto-PR), onde o somatório de todos os compostos é de $2,92 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,11 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. No RS o ponto com maior destaque é o (açude 1) com somatória igual a $1,87 \mu\text{g L}^{-1}$. A amostragem no ponto I (Guatembu-SC), encontra-se em acordo com o VPN Resolução Conama n°357/2005, e os demais compostos acima do LQm não se encontram em nenhuma portaria de resolução nacional. Esta pesquisa demonstrou que embora em baixas concentrações há presença de agrotóxicos na água, o que pode indicar o uso crescente desses compostos, o que pode ocasionar riscos a saúde humana e ao meio ambiente, a médio e longo prazo, portanto essas águas precisam



ser monitoradas ao longo do tempo, assim como expandir os pontos de coleta para se ter um diagnóstico mais preciso da região da Fronteira Sul.

Referências

OLIVEIRA, E.; MAGGI, M.F.; MATOS, E.; RAMOS, M.S.; VAGNER, M.W.; LOPES, E.C. (2009) Technology of application of defensives and relations with the risk of contamination of the water and soil. *Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia*, v. 2, n. 3, p. 161-169.

SILVÉRIO, F.O.; SILVA, J.G.S.; AGUIAR, M.C.S.; CACIQUE, A.P.; PINHO, G.P. (2012) Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência. *Química Nova*, v. 35, n. 10, p. 2052-2056

CARNEIRO, F.F.; AUGUSTO, L.G.S.; RIGOTTO, R.M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A.C. (2015) Dossiê ABRASO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Vol. 1. São Paulo: Expressão Popular.

Portaria de Consolidação nº05/2017. Disponível em: <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida---o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em: 05/08/2020

Portaria RS/SES Nº 320/2014. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=269539>>. Acesso em 05/08/2020

Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Agrotóxicos: Agência discute o controle de resíduos no Senado. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>>. Acesso em: 09/08/2020

CARMO, D. et al. 2013. Comportamento ambiental e toxicidade de herbicidas atrazina e simazina. *Revista Ambiente & Água*, v. 8, n. 1, p. 133-143.

DONG, F., LI, J. et al. 2013. Chiral triazole fungicide difenoconazole: absolute stereochemistry, stereoselective bioactivity, aquatic toxicity, and environmental behavior in vegetables and soil. *Environmental science & technology*, v. 47, n.7, p.3386-3394.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 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. Brasília: CONAMA, 2005. Acesso em: 14/08/2020

BACK, Lize Elena Kaufmann. Potabilização de águas subterrâneas em área rural por meio da tecnologia de adsorção em coluna de leito fixo de carvão ativado granular. 2018. Disponível em : <<https://rd.uffrs.edu.br/handle/prefix/2342>>.

EMBRAPA. Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2019 <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>.

INSETIMAX. Indústria Química. 2020 <<https://www.insetimax.com.br/site/produtos/malathion-500-ce#:~:text=Indica%C3%A7%C3%A3o%3A%20MALATHION%20500%20CE%20%C3%A9%20um%20produto%20eficaz,MALATHION%20500%20CE%20em%201%20litro%20de%20%C3%A1gua.>>.

Palavras-chave: pesticidas, soja, LC-MS, SPE, monitoramento.

Financiamento: Edital nº459/GR/UFFRS/2019.