

DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE CERRO LARGO – RS

MIQUEIAS C. SILVA^{1,2*}, ALONSO MOSCON³, RAFAELA ROBERTA MORELATO⁴,
JONAS SIMON DUGATTO⁵, LIZIARA C. CABRERA^{2,6}

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos desempenham papel central no controle de pragas e infestações por doenças, sendo classificados em diferentes categorias com base em sua origem e tipo de praga que visam combater, sendo agrupados como inseticidas, herbicidas e fungicidas. Ao aplicá-los no ambiente, parte não atinge o alvo e dispersa para outros compartimentos ambientais como água, solo e atmosfera (Porter *et al.*, 2018). Estes compostos podem atingir as águas subterrâneas, por meio da lixiviação, que resulta no carregamento dos agrotóxicos, em solução, pela água que alimenta os aquíferos (Martini *et al.*, 2012).

Neste contexto, existem normas para determinar os Valores Máximos Permitidos (VMP) dos agrotóxicos em águas subterrâneas para abastecimento público as quais têm se apresentado como um instrumental técnico jurídico elaborado pelas autoridades sanitárias, com o apoio de instituições técnico-científicas, a ser cumprido pelos órgãos de fiscalização e vigilância do setor saúde e pelas empresas públicas e privadas de abastecimento de água.

No Brasil a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde (MS) a qual, inclui em seu Anexo 9, 40 parâmetros de agrotóxicos estabelece o padrão de potabilidade em todo o território nacional. No Rio Grande do Sul (RS) há uma portaria estadual, a SES RS 320/2014, que acrescenta 46 parâmetros de agrotóxicos na avaliação de potabilidade da água no território gaúcho. Neste contexto, a existência de estudos que disponham dados quanto a qualidade da água para com as possíveis contaminações causadas por agrotóxicos são de extrema importância.

1 Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária, UFFS *Campus* Cerro Largo/RS, contato: miqueias.castro18@outlook.com, bolsista de iniciação científica e tecnológica.

2 Núcleo de síntese, aplicação e análise de compostos orgânicos e inorgânicos (NUSAACOI) – UFFS.

3 Mestrando em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* Cerro Largo/RS .

4 Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, UFFS, *Campus* Cerro Largo/RS.

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

6 Doutora em Química Analítica, UFFS, *Campus* Cerro Largo/RS, **Orientadora**. Contato: liziara.cabrera@uffs.edu.br .

2 OBJETIVOS

O estudo teve por objetivo avaliar a qualidade da água subterrânea utilizada para abastecimento público quanto a possível presença de agrotóxicos em 19 meses entre os anos de 2021 e 2022 na cidade de Cerro Largo - Rio Grande do Sul.

3 METODOLOGIA

A área de estudo está localizada no município de Cerro Largo - RS, o qual está situado na região noroeste do Rio Grande do Sul, possuindo uma população estimada pelo IBGE (2010) para o ano de 2021, de 14.243 habitantes. A distribuição de água para abastecimento público provém de poços tubulares profundos. Conforme Trainini *et al.*, (2005), o município está situado na área de ocorrência do Sistema Aquífero Serra Geral I, um aquífero fissural com produtividade dependente da ocorrência de fraturas interconectadas na rocha basáltica.

Foram determinados 24 compostos entre fungicidas, herbicidas e inseticidas os quais monitorados em 10 poços tubulares por um período de 19 meses, sendo 3 poços situados em zona urbana (poços P2, P4 e P5), 4 em zona periurbana (poços P3, P1, P9 e P7) e 3 na zona rural (poços P6, P10 e P8). As amostras foram coletadas em cada uma das estações, iniciando pelo verão de 2021 até o inverno de 2022. As amostras de cada estação foram coletadas no mesmo dia, sendo acondicionadas refrigeradas até a execução do preparo das amostras.

Para o preparo das amostras utilizou-se a técnica de Extração em Fase Sólida (SPE), para extração e pré-concentração dos compostos a serem analisados. As determinações foram executadas pelo método da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa (CLAE-EM), modelo LC-MS-2020 da marca Shimadzu®, com método analítico desenvolvido no Laboratório de Química Instrumental da Universidade Federal da Fronteira Sul - Campus Cerro Largo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas análises realizadas para o primeiro período, o verão de 2021, foram detectados os agrotóxicos atrazina (poços P4, P9, P10, P6, P8 e P7), tebuconazol (poços P4 e P9), tiametoxam (poços P1 e P6) e profenofós (poços P9, P10, P6, P8 e P7), no entanto, somente a atrazina foi detectada, em todos os poços. As concentrações de atrazina variaram entre 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ (poços P6 e P4) até 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ (poço P8). Nenhuma concentração quantificada está

acima do VMP estabelecido na Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde nº 5 de 2017, que é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

No inverno de 2021, o imazetapir (10 poços) pode ser quantificado em todas as amostras com valores superiores aos do Limite de Quantificação do Método (LQm), com a maior concentração obtida de $0,183 \mu\text{g L}^{-1}$ (poço P6) e a menor de $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ (poço P1), a azoxistrobina com concentração de $0,063 \mu\text{g L}^{-1}$ (poço P4), outros 12 agrotóxicos foram detectados, porém abaixo do limite de quantificação do método. No total houveram 16 detecções de compostos. Salientando ainda que, todos os poços apresentaram detecções mesmo que abaixo do LQm. Havendo no máximo 14 detecções (nos poços P5 e P6) e no mínimo 11 detecções (no poço P9).

Na primavera de 2021, a atrazina e o ciproconazol presentes em todos os 10 poços, apresentaram concentrações de $0,043 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina, no poço P4, e $0,083 \mu\text{g L}^{-1}$ para o ciproconazol no poço P9, e o imazapique presente em 6 poços apresentou uma concentração de $0,024 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço P1, as demais detecções foram abaixo do limite de quantificação.

Obteve-se o total de 12 compostos detectados. Houve detecção em todos os poços, mesmo que em sua maioria abaixo do LQm, sendo a atrazina e o ciproconazol acima do LQm.

No verão de 2022, o ciproconazol (10 poços) e o profenofós (8 poços) foram quantificados, as concentrações obtidas de ciproconazol de $0,101 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço P6, $0,080 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço P9 e $0,085 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço P1, a concentração de profenofós foi de $0,493 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço P4. As demais detecções foram abaixo dos limites de quantificação do método. Houve detecção em todos os poços, mesmo que abaixo do LQm com no mínimo 15 detecções (poços P3, P4 e P10) e no máximo 20 (poço P7).

No outono de 2022, somente uma amostra de atrazina foi quantificada. Esta teve concentração de $0,078 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço P2. Outros 6 agrotóxicos também foram detectados abaixo do limite de quantificação nas amostras, com destaque para o epoxiconazol e a malationa, com detecções em 8 e 9 poços, respectivamente. Os outros agrotóxicos foram clomazona, imazapique, pirimicarbe e propiconazol, com detecções que variaram entre 1 e 3 poços. Todos os poços tiveram detecções de agrotóxicos, com no mínimo 2 e no máximo 3 detecções. Houve mais detecções, porém, menos quantificações em relação ao mesmo período de 2021. No entanto, assim como no verão de 2021, somente a atrazina pôde ser quantificada.

No inverno de 2022, o penosxulam (2 poços) e a atrazina (3 poços) foram quantificados. As concentrações obtidas de penosxulam foram de $0,035 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço P6 e

de 0,031 $\mu\text{g L}^{-1}$ no poço P10. Já a atrazina foi detectada nos poços P3 (0,031 $\mu\text{g L}^{-1}$), P10 (0,023 $\mu\text{g L}^{-1}$) e P7 (0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$). Além destas detecções, outros 9 agrotóxicos tiveram apenas detecções abaixo do LQm do método, totalizando 11 poços com detecções. Novamente houve detecções em todos os poços, com no mínimo 3 (poços P2 e P9) e no máximo 7 detecções (poços P7 e P10).

A Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde Nº. 5 de 2017 determina que os agrotóxicos sejam monitorados no mínimo semestralmente, devendo também levar em consideração os usos destes compostos na bacia hidrográfica e a sazonalidade de aplicação.

No entanto, foi verificado que as variações entre concentrações e mesmo entre detecções ocorrem em escalas inferiores e 6 meses na área estudada. Há também diferenças consideráveis no padrão de detecção dos agrotóxicos de uma época para outra e entre a mesma época para anos diferentes. Estas questões podem estar relacionadas às épocas de plantio das culturas e conseqüentemente de aplicação de cada agrotóxico, ao comportamento específico dos agrotóxicos em subsuperfície, às características hidrogeológicas do aquífero por onde há percolação e às condições climáticas.

5 Conclusão

Os agrotóxicos utilizados na agricultura estão atingindo o aquífero na área de estudo, embora predominantemente detectados em baixas concentrações. Os agrotóxicos foram detectados em todos os poços analisados em quase todas as épocas de amostragem.

Tendo em vista que, alguns poços estão distantes de áreas agrícolas, isto pode indicar que os agrotóxicos estão sendo transportados pelo aquífero dos locais de aplicação para outros pontos, impactando também na qualidade da água servida à população urbana. A época de aplicação dos agrotóxicos e as condições climáticas do período parecem ter uma influência significativa nas detecções de agrotóxicos neste aquífero, uma vez que a recarga do mesmo é proveniente da precipitação pluviométrica.

Referências Bibliográficas

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.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. **IBGE Cidades**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/cerro-largo/panorama>. Acesso em: 19 ago. 2022.

MARTINI, L. F. D. *et al.* Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p. 1715-1721, 2012.

PORTER, S. N. *et al.* Accumulation of organochlorine pesticides in reef organisms from marginal coral reefs in South Africa and links with coastal groundwater. **Marine Pollution Bulletin**. v. 137, n. October, p. 295– 305, 2018.

SECRETARIA ESTADUAL DA SAÚDE RS. **Portaria SES RS nº 320, de 28 de abril de 2014**. Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas, no controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano no RS. Porto Alegre, RS, 2014.

TRAININI, D. R. *et al.* **Mapa hidrogeológico do Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CPRM, 2005. Escala 1:750.000.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Águas subterrâneas. Água de abastecimento público.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2021 – 0463.

Financiamento: Bolsa UFFS.