

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM SEDIMENTOS DE RIOS NA BACIA DO RIO IJUÍ

Alonso Moscon

Universidade Federal da Fronteira Sul
alonso.moscon@estudante.uffs.edu.br

Endi Adriano Fures

Universidade Federal da Fronteira Sul
endi.fures@estudante.uffs.edu.br

Jonas Simon Dugatto

Universidade Federal da Fronteira Sul
jonas.dugatto@uffs.edu.br

Liziara da Costa Cabrera

Universidade Federal da Fronteira Sul
liziara.cabrera@uffs.edu.br

Eixo 01: Ciências Exatas e da Terra

Resumo: Os agrotóxicos têm o potencial de acumular nos sedimentos dos corpos hídricos. Este estudo avaliou a presença de resíduos de 17 agrotóxicos em sedimentos da Bacia do Rio Ijuí. Foram coletadas amostras em 12 pontos da bacia. As amostras foram analisadas em um Cromatógrafo Líquido acoplado a Espectrômetro de Massas (LC-MS). Dois dos três pontos com maior número de detecções estão situados no reservatório da UHE Passo São José e imediatamente a montante deste. Isto pode indicar uma tendência à acumulação de agrotóxicos em sedimentos nesta porção da bacia hidrográfica.

Palavras-chave: Pesticidas. LC-MS. SPE.

Introdução

O uso excessivo de agrotóxicos pode ocasionar efeitos adversos, representando sérias ameaças aos ecossistemas, à segurança alimentar e aos seres humanos (FENNER *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2020). Mello *et al.* (2020) ressaltam que a aplicação de agrotóxicos é uma fonte de contaminação difusa de difícil controle e tende a se espalhar pelo ambiente através de interações com o ciclo hidrológico e o uso e a cobertura da terra.

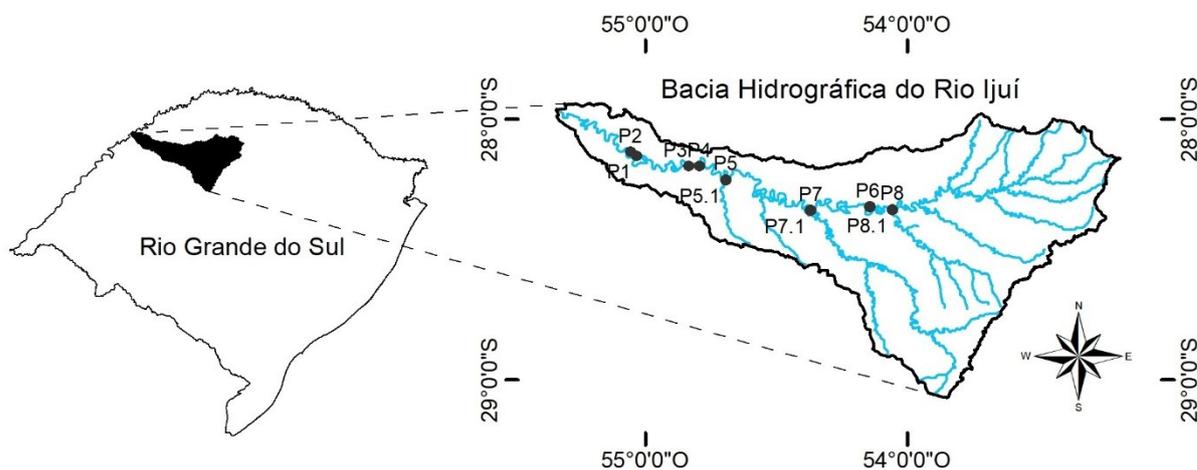
Muitas vezes, as aplicações de agrotóxicos atingem ambientes que não eram o alvo, como as águas superficiais (STEHLE; SCHULZ, 2015). Isto pode ocorrer de forma direta, quando os campos agrícolas são muito próximos dos corpos hídricos ou de forma indireta, sendo carregados da lavoura para os corpos hídricos superficiais pelo escoamento superficial ou pelo vento e para a água subterrânea através da infiltração.

Uma vez nos corpos hídricos, os agrotóxicos ficam sujeitos ao ciclo hidrossedimentológico. Os sedimentos refletem as condições de exposição em períodos de tempo mais longos em comparação com as amostras de água (STEHLE; SCHULZ, 2015). Nesta linha, este trabalho teve como objetivo a avaliação quali-quantitativa quanto à presença de resíduos de agrotóxicos nos sedimentos fluviais na Bacia do Rio Ijuí.

Materiais e Métodos

Foram coletadas amostras de sedimentos de fundo de rio em 12 pontos ao longo do Rio Ijuí e em alguns de seus afluentes no verão de 2023. Os pontos amostrados contemplam as porções média e baixa da bacia hidrográfica e estão demonstrados na figura 1. Os pontos 1 a 5 estão associados às UHEs Passo São João e Passo São José, situando-se a jusante (P2 e P3), a montante (P1, P5 e P5.1) e no reservatório destas (P1 e P4). Os pontos com dígitos “.1” referem-se à foz de afluentes do Rio Ijuí próximos aos pontos sem dígitos, estes no canal do Rio Ijuí. Os pontos 5, 6 e 7 estão situados a montante da foz dos afluentes que correspondem aos pontos 5.1, 6.1 e 7.1 e o ponto 8 está situado a jusante da foz que corresponde ao ponto 8.1.

Figura 1 - Localização dos pontos de amostragem.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A bacia hidrográfica do Rio Ijuí está localizada no noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, na margem esquerda do Rio Uruguai. Abrange uma área de 10.766 km², com uma população estimada para 2020 em 348.203 habitantes (RIO GRANDE DO SUL, 2023). É uma importante região de produção agrícola, especialmente de grãos como a soja, o milho e o

trigo.

Analisaram-se 17 agrotóxicos nas amostras de sedimentos. Para a coleta dos sedimentos, foi utilizado uma draga de Peterson. Antes da coleta em cada ponto, foi realizada a lavagem da draga com a água do rio do próprio ponto a ser coletado. As amostras foram armazenadas em frascos de plástico de 500 mL previamente limpos no laboratório. Todos os frascos foram devidamente identificados de acordo com o ponto de amostragem. Os frascos foram colocados em caixas térmicas refrigeradas com gelo e mantidas a uma temperatura de $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até a chegada ao laboratório.

No laboratório, as amostras foram inicialmente secas em um liofilizador a fim de evitar a volatilização dos agrotóxicos. A preparação das amostras foi feita pelo método QuEChERS-acetato (LEHOTAY *et al.*, 2005) adaptado de ZAIDON *et al.* (2019). Após a preparação, as amostras foram analisadas em um Cromatógrafo Líquido acoplado a Espectrômetro de Massas (LC-MS) da marca Shimadzu do Laboratório de Química Instrumental da Universidade Federal da Fronteira Sul - Campus Cerro Largo. O método QuEChERS-acetato com LC-MS foi previamente validado no laboratório seguindo as figuras de mérito recomendadas pelo INMETRO (2020).

Resultados e Discussões

Em apenas um ponto foi possível quantificar a concentração de um agrotóxico. Trata-se do herbicida pirazossulfurom, o qual foi determinado com a concentração de $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ nos sedimentos coletados no ponto 5. Em todos os demais pontos houve pelo menos uma detecção de algum dos agrotóxicos analisados, porém todos abaixo do Limite de Quantificação (LOQ) do método analítico utilizado, situado na faixa de $1,25 - 10 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Os resultados obtidos são demonstrados na tabela 1.

Os fungicidas azoxistrobina e ciproconazol, os herbicidas metsulfurom-metílico, penoxsulam e simazina e os inseticidas carbofurano, pirimicarbe e tiametoxam não foram detectados em nenhum ponto amostrado. Já os agrotóxicos com mais detecções foram o fungicida piraclostrobina e os herbicidas 2,4-D, bentazona e pirazossulfurom, com nove, oito, sete e seis detecções, respectivamente (tabela 1). O 2,4-D, a bentazona e a piraclostrobina são comumente utilizados em lavouras de soja, milho e trigo, comuns na bacia hidrográfica. No entanto, o pirazossulfurom só tem seu uso liberado para culturas de arroz, que não são comuns nesta bacia hidrográfica, ficando restritas a pequenas áreas nas porções menos elevadas.

Tabela 1 - Resultados obtidos nas análises.

Agrotóxicos	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1	Total de Detecções
2,4D	<LOQm	<LOQm	<LOQm	ND	ND	<LOQm	<LOQm	<LOQm	ND	<LOQm	ND	<LOQm	8
Atrazina	ND	ND	ND	ND	<LOQm	ND	1						
Azoxistrobina	ND	0											
Bentazona	ND	ND	<LOQm	<LOQm	ND	ND	<LOQm	<LOQm	<LOQm	<LOQm	<LOQm	ND	7
Carbofurano	ND	0											
Ciproconazol	ND	0											
Clomazona	ND	ND	ND	<LOQm	ND	1							
Difenoconazol	ND	ND	ND	<LOQm	<LOQm	ND	<LOQm	ND	ND	ND	ND	ND	3
Metsulfurom- metílico	ND	0											
Penoxsulam	ND	0											
Piraclostrobina	ND	<LOQm	<LOQm	<LOQm	<LOQm	ND	<LOQm	<LOQm	<LOQm	<LOQm	ND	<LOQm	9
Pirazossulfurom	ND	<LOQm	<LOQm	ND	20,00	ND	<LOQm	<LOQm	ND	<LOQm	ND	ND	6
Pirimicarbe	ND	0											
Propiconazol	<LOQm	ND	ND	<LOQm	<LOQm	ND	<LOQm	ND	ND	ND	ND	<LOQm	5
Simazina	ND	0											
Tebuconazol	ND	ND	ND	<LOQm	ND	1							
Tiametoxam	ND	0											
Total de detecções	2	3	4	6	5	1	6	4	2	4	1	3	41

Fonte: Elaborado pelos autores. LOQm para carbofurano igual a 1,25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, para pirimicarbe e tiametoxam igual a 2,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, para atrazina, azoxistrobina, bentazona, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, metsulfurom-metílico, penoxsulam, piraclostrobina, profenofós, simazina e tebuconazol igual a 5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, para propiconazol igual a 9,77 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ e para 2,4-D e pirazossulfurom-etil igual a 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. ND: Não detectado; <LOQm: Abaixo do limite de quantificação do método.

Peris *et al.* (2022) detectaram a bentazona em 79% das amostras coletadas em sedimentos do delta do Rio Ebro, na Espanha, além de outros 23 agrotóxicos com frequência de pelo menos 7,1%. A concentração média de bentazona encontrada por estes autores foi de 61,9 ng.g⁻¹. Portinho *et al.* (2018) verificaram que o 2,4-D tem um potencial efeito ecotoxicológico nos bancos de ovos dormentes do zooplâncton, situado em sedimentos, o que tende a diminuir a população destes organismos em corpos hídricos superficiais.

Os pontos com mais agrotóxicos detectados foram os pontos 4 e 6, com seis detecções cada, seguidos do ponto 5, com cinco detecções. O ponto 4 corresponde ao reservatório da UHE Passo São José, enquanto que o ponto 5 corresponde à montante do reservatório desta mesma usina hidrelétrica e o ponto 6 a um ponto mais a jusante destes, entre as cidades de Ijuí e Santo Ângelo. Os pontos 3, 1, e 2, que se encontram respectivamente a jusante da UHE Passo São José, a barragem mais a montante do rio, possuem detecções decrescentes e menores que o ponto 4. Isto pode indicar uma tendência à acumulação de agrotóxicos dos sedimentos nesta primeira barragem.

Soares *et al.* (2022) verificaram que o Rio Ijuí apresenta uma menor riqueza de espécies migratórias de peixes quando comparada à outras duas sub-bacias do Rio Uruguai, próximas e de menor área (Comandaí e Piratinim). Os autores associaram essa menor riqueza à presença das duas represas de usinas hidrelétricas que existem no Rio Ijuí, a montante do ponto de coleta. As represas ocasionam a regulação do fluxo da água e limitam a conectividade do rio, o que impacta também no ciclo hidrossedimentológico.

Considerações Finais

Foi verificada a presença de pelo menos nove agrotóxicos diferentes nos sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Ijuí. Os agrotóxicos mais detectados foram o fungicida piraclostrobina e os herbicidas 2,4-D, bentazona e pirazossulfurom. As aplicações destes agrotóxicos são compatíveis com as culturas comumente cultivadas na bacia, à exceção do pirazossulfurom, que tem seu uso autorizado somente para a cultura do arroz.

Os pontos com maior número de detecções de agrotóxicos estão relacionados ao barramento do Rio Ijuí provocado pela UHE Passo São José. Este barramento pode estar provocando o acúmulo de um maior número de agrotóxicos nos sedimentos ou de sedimentos contaminados trazidos de montante pelo ciclo hidrossedimentológico.

Referências

FENNER, K.; CANONICA, S.; WACKETT, L. P.; ELSNER, M. Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities. *Science*, v. 341, n. 6147, p. 752-758, 2013.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientações sobre validação de métodos analíticos: DOQ-CGCRE-008**. Rev. 08. Rio de Janeiro, 2020.

LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKA, K.; LIGHTFIELD, A. R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, v. 88, n. 2, p. 615-629, 2005.

MELLO, K.; TANIWAKI, R. H.; PAULA, F. R.; VALENTE, R. A.; RANDHIR, T. O.; MACEDO, D. R.; LEAL, C. G.; RODRIGUES, C. B.; HUGHES, R. M. Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 270, p. 1-16, 2020.

PERIS, A.; BARBIERI, M. V.; POSTIGO, C.; RAMBLA-ALEGRE, M.; ALDA, M. L.; ELJARRAT, E. Pesticides in sediments of the Ebro River Delta cultivated area (NE Spain): Occurrence and risk assessment for aquatic organisms. *Environmental Pollution*, v. 305, 119239, 2022.

PORTINHO, J. L.; NIELSEN, D.; DARÉ, L.; HENRY, R.; OLIVEIRA, R. C.; BRANCO, C. C. Z. Mixture of comercial herbicides based on 2,4-D and glyphosate mixture can suppress the emergence of zooplankton from sediments. *Chemosphere*, v. 203, p. 151-159. 2018.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. **U090 - Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí**. 2023. Disponível em: <https://sema.rs.gov.br/u090-bh-ijui>. Acesso em: 09 ago. 2023.

SOARES, M. L.; MASSARO, M. V.; HARTMANN, P. B.; SIVERIS, S. E.; PELICICE, F. M.; REYNALTE-TATAJE, D. A. The main channel and river confluences as spawning sites for migratory fishes in the middle Uruguay River. *Neotropical Ichthyology*, v. 20, n. 3, e210094, 2022.

SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; BASSETTI, F. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 135, p. 22–37, 2020.

STEHLE, S.; SCHULZ, R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 112, n. 18, p. 5750-5755, 2015.

ZAIDON, S. Z.; HO, Y. B.; HAMSAN, H.; HASHIM, Z.; SAARI, N.; PRAVEENA, S. M. Improved QuEChERS and solid phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in paddy soil and water using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 145, p. 614-621, 2019.