

MÉTODO MULTIRRESÍDUO PARA A DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUA

Francisco C. Deschamps¹; José Alberto Noldin. ¹Epagri/Estação Experimental de Itajaí, Caixa Postal 277, CEP 88301-970, Itajaí, SC. E-mail: xico@hotmail.com

A elevada produtividade alcançada pela agricultura moderna é resultado, principalmente, do aumento do potencial genético das cultivares utilizadas bem como da utilização intensiva de insumos, especialmente nas grandes culturas comerciais. Sementes melhoradas, adubos químicos, mecanização, agroquímicos e água, são intensivamente utilizados na cultura do arroz irrigado. Infelizmente, o uso indiscriminado e algumas vezes abusivo destes insumos, especialmente no caso dos pesticidas, têm resultado em conseqüências danosas para o homem e o ambiente. Estes efeitos tornam-se preocupantes quando produtos químicos utilizados nas lavouras atingem os corpos d'água, alcançando áreas muito além daquelas na qual foram aplicados (Barbash et al., 2001). O processo de contaminação dos solos e mesmo de água profundas pela aplicação de pesticidas é uma possibilidade concreta (Laabs, Et Al., 1999, Barbash et al., 2001). Tais resultados tem repercussão ainda maior no momento atual pela crescente redução na disponibilidade de água potável para as atividades humanas. Em função disso, o monitoramento da presença de pesticidas no solo, água e alimentos, constitui-se em um indicador importante para garantir que os mesmos não estejam sendo utilizados de forma inadequada. Áreas cultivadas com arroz irrigado têm sido alvo de especulações quanto aos efeitos deletérios desta cultura sobre a qualidade da água. Fatores como a utilização intensiva de água e pesticidas, especialmente herbicidas e inseticidas, contribuem sobremaneira para tais inquietações.

O monitoramento da presença de pesticidas no ambiente ainda é tarefa desafiadora, considerando a disponibilidade no mercado de um grande número de produtos que são utilizados pelos agricultores e as dificuldades metodológicas em detectá-los nas diversas matrizes (Laabs, et al., 1999). Deve ser considerado também, que em trabalhos de monitoramento, o método utilizado deve contemplar o maior número possível de moléculas em um mesmo procedimento. Atualmente, isto é dificultado pelo curto espaço de tempo que alguns produtos permanecem no mercado bem como pelas doses extremamente baixas recomendadas para muitos produtos, tornando difícil a sua detecção. Dessa maneira, os métodos multiresíduos disponíveis não são adequados para o monitoramento de regiões ou bacias hidrográficas com cultivo de arroz irrigado, pois apesar de contemplarem grande número de moléculas para análise, a quase totalidade delas não são utilizadas atualmente na cultura do arroz irrigado. Outro fato importante é que o Brasil carece de laboratórios adequadamente montados para análise de resíduo, o que constitui-se numa dificuldade adicional impedindo o desenvolvimento de estudos mais apurados sobre o tema.

O presente trabalho descreve um método para a determinação de pesticidas presentes na água, especialmente de herbicidas utilizados na cultura do arroz irrigado, através da extração em fase sólida (C₁₈) e determinação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os produtos incluídos no métodos foram divididos em três grupos. O grupo 1 (*Neutros 1*) compreende a determinação de metomil, atrazina e simazina, além do carbofuran e dois de seus metabólitos (3-hydroxicarbofuran e 3-ketocarbofuran). O grupo 2 (*Neutros 2*) inclui os herbicidas propanil, molinate, thiobencarb, fenoxaprop_p_ethyl, oxyfluorfen e oxadiazon. O grupo 3 (*Ácidos*) compreende os herbicidas picloran, quinclorac, metsulfuron-metil, 2,4-D e pyrazosulfuron. Foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo LC10-VP, dotado de bomba para gradiente quaternário, injetor automático com suporte de amostras termostatizado (10 °C), forno de coluna (40 °C) e detector de absorção no Ultra Violeta (ajustado para 225 nm no presente trabalho). O sistema era gerenciado por uma estação de trabalho dotada de software específico. A coluna utilizada foi a Shim-pack-CLC-ODS(M) com 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro, preenchida com octadecil - C₁₈ como fase estacionária (5 µm de diâmetro da partícula e 100 Å de diâmetro do poro). Para maior proteção, o sistema contava ainda como

uma pré-coluna. A fase móvel otimizada para o presente trabalho foi acetonitrila:água (40:60 - isocrático) com fluxo de 0,8 mL/min para o grupo 1, acetonitrila:água (65:35 - isocrático) com fluxo de 1,0 mL/min para o grupo 2 e acetonitrila:água pH 3,0 - com ácido acético (45:55 - isocrático), fluxo 0,8 mL/min para o grupo dos ácidos. A concentração das moléculas em estudo foi ajustada para que a altura dos picos em cada sistema fosse semelhante. Este princípio foi adotado para o estabelecimento da curva padrão para medir a concentração das moléculas no teste de recuperação.

Para os testes de recuperação foram preparadas 6 amostras com uma mistura das 17 moléculas dos padrões em concentração conhecida, sendo solubilizados em água de abastecimento público. Neste caso cada amostra foi dividida em duas sub-amostras de 300 ml sendo uma acidificada com 0,3 mL de solução ácido clorídrico (1:1) e destinada a extração das moléculas de natureza ácida, enquanto a outra foi utilizada para extração dos neutros. A extração em fase sólida foi conduzida em cartuchos de 3 mL da marca J&W com 0,5 g de C₁₈, previamente condicionados com 6 mL de metanol e na seqüência mais 6 mL de água para os neutros e água acidificada para os ácidos. Foi utilizado um fluxo de 5 mL por minuto para a passagem das amostras pelo C₁₈. Em seguida os cartuchos foram congelados em freezer por 4 horas e deixados 12 horas para secagem por liofilização. A eluição das moléculas foi realizada com 5 mL de metanol e 5 de acetonitrila. O volume foi reduzido para menos de 0,5 mL em banho 35 °C e corrente de nitrogênio sobre as amostras. O volume era corrigido então para 0,5 ml com acetonitrila e adicionados mais 0,5 mL de água para os neutros e água acidificada para os ácidos. As amostras eram então filtradas em filtro de 0,45 um antes de serem injetadas no sistema.

O método desenvolvido permite boa separação entre os picos representantes das moléculas estudadas. Nesta primeira etapa, adotou-se injeções separadas para cada sistema proposto. Isto pode representar maior dispêndio de tempo, mas os cromatogramas são mais representativos para a análise proposta. Considerando o tempo necessário para uma corrida com gradiente, é possível que o tempo total de análise não seja significativamente diferente entre os dois sistemas (isocrático e gradiente). A natureza ácida de alguns herbicidas, implica que duas extrações sejam realizadas para cada amostra analisada, sendo uma para neutros e outra considerando os herbicidas ácidos. Tentativas de extração simultâneas para todo o grupo de moléculas foram infrutíferas, devido a natureza química distinta das moléculas em estudo.

A recuperação média pode ser considerada boa estando todas acima de 50% (Tabela 1). A exceção da simazina, o desvio padrão das seis repetições pode ser considerado adequado estando abaixo de 10%. A recuperação de algumas moléculas encontra-se nos níveis equivalentes aos estabelecidos em outros métodos utilizados em programas de monitoramento (Zaugg et al., 1995). A recuperação média do molinate, propanil e thiobencarb foi de 67,3%, 102,3% e 73,3%, no presente estudo, contra 85%, 77% e 76% nos resultados relatados por Zaugg et al., (1995). Como forma de complementação do estudo, novas determinações são necessárias para se estabelecer os limites de detecção do método para cada uma das moléculas em estudo.

Cabe ressaltar que a água utilizada no presente estudo é isenta de material em suspensão. No caso da análise de águas brutas, originárias de rios e lagoas, a presença do material em suspensão, implica na necessidade de filtração, que pode afetar os resultados de recuperação das moléculas.

Mesmo considerando eventuais dificuldades na determinação de pesticidas em algumas matrizes, é fundamental a disponibilidade de métodos que permitam o monitoramento adequado das fontes de água ou mesmo da água tratada. O método apresentado no presente trabalho pode representar uma importante ferramenta para o monitoramento de eventuais usos inadequados de pesticidas, especialmente no caso da cultura do arroz irrigado.

Tabela 1 - Média e desvio padrão para a recuperação dos pesticidas a partir de amostras preparadas com água de abastecimento público e extraídos em cartuchos C18. EPAGRI, Itajaí, 2001.

MOLÉCULA	CONCENTRAÇÃO NA AMOSTRA ug/L	RECUPERAÇÃO (%)	DESVIO PADRÃO
Metomil	5,0	65,2	3,41
3-Hydroxicarbofuran	10,0	117,8	3,75
3-Ketocarbofuran	10,0	99,9	3,28
Simazina	2,5	77,4	15,30
Carbofuran	20,0	93,7	3,14
Atrazina	2,5	107,3	3,10
Propanil	5,0	102,3	2,67
Molinate	7,5	67,3	3,90
Thiobencarb	5,0	73,3	1,18
Fenoxaprop_p_Ethyl	7,5	60,5	1,42
Oxyfluorfen	10,0	59,1	2,87
Oxadiazon	7,5	77,3	1,96
Picloran	1,2	61,4	2,40
Quinclorac	1,2	89,4	2,24
Metsulfuron_methyl	2,5	91,0	2,62
2,4-D	6,2	96,6	2,67
Pyrazosulfuron	12,5	80,5	2,31

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

- BARBASH, J.E.; THELIN, G.P.; KOLPIN, D.W.; GILLIO, R.J. Major herbicides in ground water: Results from the national water-quality assessment. **J. Environ. Qual.**, v.30, n.3, 831-845, 2001.
- LAABS, V.; AMELUNG, W.; ZECH, W. Multi-residue analysis of corn and soybean pesticides in brasilian oxisols using gas chromatography and mass selective detection. **J. Environ. Qual.**, v.28, 1778-1786, 1999.
- ZAUGG, S.D.; SANDSTROM, M.W.; SMITH, S.G.; FEHLBERG, K.M. **Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory – determination of pesticides in water by C18 solid-phase extraction and capillary-column gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring.** Denver, Colorado: U.S. Geological Survey, 1995. 49p. (Open-File Report 95-181)

Agradecemos a Embrapa/Prodetab e a Fundagro (Conv. Fundagro/Prodetab 77-1/98) pelo apoio financeiro e administrativo, respectivamente, para a execução deste trabalho.