MONITORAMENTO DE 33 AGROTÓXICOS EM ÁGUA DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS ADJACENTES AS REGIÕES PRODUTORAS DE ARROZ IRRIGADO EM SANTA CATARINA, SAFRA 2016-2017

Andrey Martinez Rebelo¹; José Alberto Noldin²

Palavras-chave: Qualidade da água, Resíduos, Contaminação ambiental, Cromatografia líquida

INTRODUÇÃO

O Estado de Santa Catarina (SC) destaca-se como o segundo maior produtor de arroz irrigado no Brasil, e juntamente com o Rio Grande do Sul (RS), responde por mais de 80% da produção brasileira de arroz em áreas irrigadas (CONAB, 2018). Na totalidade da área de arroz irrigado em SC é realizado o cultivo intensivo, sem uso de práticas de rotação ou sucessão de culturas devido às características das áreas – áreas niveladas e solos argilosos, de difícil drenagem. O cultivo intensivo de arroz irrigado favorece a ocorrência de pragas, doenças e plantas daninhas, sendo que para a obtenção de elevadas produtividades é inevitável a utilização de herbicidas, inseticidas e fungicidas. Estudos anteriores de monitoramento da qualidade das águas superficiais nas regiões orizícolas de SC, relataram, historicamente, a presença de resíduos de agrotóxicos (DESCHAMPS et al., 2003; NOLDIN et al., 2018). Os estudos realizados mostram que os agrotóxicos mais comumente detectados são o herbicida bentazona, o inseticida carbofurano e o fungicida triciclazol (NOLDIN et al., 2015, 2017, 2018). Em função da necessidade da aplicação de agrotóxicos, associado ao sistema de irrigação utilizado, a atividade tem sido considerada potencialmente geradora de impactos ambientais negativos, podendo se agravar pelo manejo utilizado em desacordo com as recomendações técnicas (SOSBAI, 2018). Neste sentido, a sociedade exige cada vez mais que a cadeia produtiva de arroz se adeque à legislação ambiental. Entretanto, ao se avaliar as implicações ambientais desses produtos, tem sido relatado que os agrotóxicos mais frequentemente detectados nas águas superficiais, apresentaram baixo risco de comprometimento ambiental (RESGALLA JR. et al., 2007; ROSSARO & CORTESI, 2013). Ainda assim, a percepção geral da população é que alimentos como o arroz, devam ser produzidos seguindo práticas que minimizem ou mesmo eliminem o uso de agrotóxicos. Atingir este objetivo não é tarefa fácil, pois inevitavelmente haverá comprometimento da produtividade e da rentabilidade da atividade. O objetivo deste estudo, conduzido na safra 2016-2017, foi monitorar a presença de resíduos em água dos principais agrotóxicos empregados no manejo do arroz irrigado nas regiões produtoras de Santa Catarina.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de água superficial de rios e riachos que recebem águas de drenagem de lavouras foram coletadas no período de setembro de 2016 a fevereiro de 2017, em seis épocas diferentes, representando cinco regiões onde se encontram as principais bacias hidrográficas adjacentes as principais regiões produtoras de arroz irrigado: R1 – Bacias dos Rios Araranguá e Mampituba: 18 pontos; R2 – Bacias dos Rios D'Una e Tubarão (Complexo Lacunar): 12 pontos; R3 – Bacia do Rio Camboriú: 5 pontos; R4 – Bacia do Rio Itapocú: 15 pontos e R5 - Bacia do Rio Itajaí: 8 pontos. Como testemunhas, foram coletadas amostras a montante das lavouras de arroz nas Bacias do Rio D'Una Rio Camboriú. As amostras foram processadas e analisadas na Unidade de

¹ Farmacêutico Industrial, Dr. Química Analítica. Epagri. Rodovia Antônio Heil, 6800 - Itaipava - Itajaí-SC – CEP 88.318-112, andrey@epagri.sc.gov.br.

² Engenheiro Agrônomo, Ph.D. Pesquisador da Epagri-Estação Experimental delatajaí. noldin@epagri.sc.gov.br .

Ensaio Químico e Cromatográfico da Epagri (UENQ-EEI), onde foram filtradas (papel quantitativo JP 41) e a partir de 450 mL, estas foram concentradas por extração em fase sólida, utilizando cartuchos de SPE-C₁₈ (500 mg/6 mL) condicionado com 10 mL de metanol e 10 mL de água ultrapura. As amostras foram passadas, empregando-se pressão negativa; os cartuchos contendo os analitos adsorvidos foram então congelados a -15°C por uma hora e liofilizados por 24 horas. A extração dos agrotóxicos retidos foi feita por acoplação destes em visiprep SPE vacuum. Então, 4 mL de acetato de etila seguido de 5 mL de acetonitrila eram passados por eles, e os solventes eliminados por evaporação, empregando-se bloco a 45°C sob ar forçado. Após a evaporação dos solventes, a amostra foi ressuspensa com 0,5 mL de fase móvel (1:1), e então submetida a injeção e análise cromatográfica. As análises cromatográficas (HPLC) empregaram coluna C₁₈ (150 x 4,6 mm x 3u) e detector DAD (222,4; 245,4 e 278,4 nm), com injeções de 20 µL de amostra e vazão da fase móvel de 0,6 mL min⁻¹ constituída de gradiente de solventes (A) acetonitrila e (B) água acidificada a 1% de ácido acético (NOLDIN, et al. 2017). Desta forma, foi possível determinar a presença de resíduos de 33 agrotóxicos em água. Entre estes compostos passíveis de determinação, 23 eram herbicidas: 2,4-D, atrazina, bentazona, bispiribaque-sódico, carfentrazona-etílica, cialofope-butílico, ciclossulfamurom, clomazona, fenoxaprope-p-etílico, imazapique, imazetapir, metsulfamurom-metil, molinato, oxadiazona, oxifluorfem, penoxsulam, picloram, pirazossulfurom-etílico, propanil, quincloraque, tiobencarbe, simazina, trifluralina; 7 inseticidas: carbofurano, ciflutrina, diflubenzurom, fipronil, malationa, parationa-metílica e pirimifós-metílico; e 3 fungicidas: picoxistrobina, tiofanato-metílico e triciclazol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a safra de arroz 2016-2017, foram coletadas e analisadas 336 amostras em 58 pontos de coleta em seis diferentes datas, em cinco regiões de cultivo de SC. Não foi detectada a presença de resíduo de nenhum dos 33 compostos analisados nas amostras coletadas a montante das lavouras no Rio D'Una e Rio Camboriú. Do total de 33 moléculas analisadas, foi detectado apenas o herbicida bentazona de setembro/2016 a fevereiro/2017 em concentrações de até 111,9 µg L⁻¹ e o fungicida triciclazol em janeiro e fevereiro/2017 em concentrações de até 6,0 µg L⁻¹. Das 336 amostras, 32 foram consideradas perdidas durante a fase anterior a análise. Das 304 analisadas, 18 (59,2%) apresentaram alguma contaminação, e dessas 167 (54,9%) apresentaram níveis variáveis de resíduo de bentazona e 30 (9,9%) com resíduo de triciclazol. Na região R1, das 85 amostras analisadas, 64 amostras (75,3%) continham agrotóxicos; na região R2, das 65 amostras dos 12 pontos, 12 amostras (18,5%) apresentaram resíduos; da região R3, das 25 amostras, representantes de 5 pontos, 17 amostras (68%) tinham resíduos de bentazona; em R4 das 81 amostras de 15 pontos, em 48 amostras (5,3%) foram detectados resíduos de bentazona e/ou triciclazol; e da R5 com 48 amostras de 8 pontos, 38 (79,2%) apresentaram resíduos do herbicida ou fungicida citados, tornando-se a bacia com maior percentual de amostras positivas para bentazona e triciclazol. Assim, o percentual de amostras com resíduos de agrotóxicos para cada região foi em ordem crescente: R2 (18,5%) < R4 (59,3%) < R3 (68%) < R1 (75,3%) < R5 (79,2%). Na região R4, verificou-se a presença de uma amostra com os níveis mais elevados de contaminação com bentazona (111,9 µg L⁻¹) e na R1 a amostra com maior nível de contaminação por triciclazol (6,0 µg L⁻¹). Dos 58 pontos amostrados, apenas 5 não apresentaram resíduos de agrotóxicos em nenhuma das coletas. Na região do Complexo Lacunar (R2), observou-se que em 33,3% dos pontos amostrados não foi detectada a ocorrência de resíduo em nenhuma das épocas amostradas. Os resultados desse estudo mostram ainda que na safra 2016-2017 ocorreu aumento no percentual de amostras com resíduo de triciclazol, assim como um percentual expressivo de amostras com resíduo de bentazona (Tabela 1).

Tabela 1. Comparativo do percentual de amostras com resíduo e concentração máxima de resíduo detectado do herbicida bentazona e do fungicida triciclazol das análises realizadas nas safras 2013-2014 a 2016-2017.

AGROTÓXICOS	BENTAZONA		TRICICLAZOL		
	Safra	ug L ⁻¹ ou ppb	% amostras*	ug L ⁻¹ ou ppb	% amostras*
2016-2017		111,9	54,9	6,0	9,9
2015-2016 (NOLDIN, et al. 2018)		40,4	38,2	4,8	11,8
2014-2015 (NOLDIN, et al. 2017)		49,9	36,2	1,8	4,6
2013-2014 (NOLDIN, et al. 2015)		135,9	35,1	4,4	3,5

* Percentual de amostras em que foram encontrados resíduos dos respectivos agrotóxicos.

NOTA: Nas safras de 2013-2014 e 2014-2015, foram detectados resíduos de carbofurano de até 5,1 ug L⁻¹ em 9,1 % das amostras.

A legislação vigente no Brasil (CONAMA, 2008) inclui o herbicida bentazona entre os produtos listados com limites máximos de resíduo permitido em água para consumo humano de 300 ug L⁻¹. O limite estabelecido por “World Health Organization” para água potável é 10 vezes menor (30 ug L⁻¹)(FAO, 1993). Considerando essa referência, na safra 2016-2017, 2,3% das amostras analisadas e com resíduo de bentazona, a concentração detectada estava acima desse limite. Estudos de ecotoxicologia realizados com bentazona sobre o bioindicador *Daphnia magna* (NAKAGOME et al., 2006) mostraram valores de CE₅₀ (48 horas) de 3.900.000 ug L⁻¹, valores estes 34 mil vezes superiores a concentração máxima detectada neste estudo. Os referidos autores concluíram que o herbicida bentazona apresentava riscos de impacto mínimo sobre o microcrustáceo *Daphnia magna*. Sendo assim, apesar do aumento da concentração, margem de segurança ainda estaria alta. Na Austrália, o valor máximo de resíduo para água para consumo é de 400 ug L⁻¹ (NHMRC, NRMCC, 2011), portanto superior aos limites estabelecidos pelo CONAMA para o herbicida bentazona. Na legislação brasileira, na australiana e a FAO (13), não estão contemplados os limites máximos de resíduo em água potável para o fungicida triciclazol. Sabe-se, no entanto, que é tóxico ao peixe *Oncorhynchus mykiss* em concentração de 18.100 ug L⁻¹ (USDA, 1973) e sua CE₅₀ (48 horas) é de 26.000 ug L⁻¹, para macroinvertebrados bentônicos (ROSSARO & CORTESI, 2013), indicando ser seguro nas concentrações encontradas para a maioria dos seres testados pelo USDA.

Os resultados observados revelam ser de extrema importância que produtores estejam sempre atentos ao uso adequado dos agrotóxicos, seguindo as recomendações, tanto de uso, quanto de manejo das lavouras após a aplicação (SOSBAI, 2018).

CONCLUSÃO

Os estudos de monitoramento da ocorrência de resíduos de agrotóxicos utilizados nas lavouras de arroz irrigado em Santa Catarina apresentaram baixo nível de contaminação das bacias hidrográficas adjacentes as lavouras, sugerindo que os manejo e a assistência técnica, associado a organização da cadeia produtiva, estão contribuindo no processo de capacitação dos produtores. No entanto, a busca por métodos analíticos que ampliem o número de compostos possíveis de serem determinados pode propiciar uma visão mais ampla deste panorama. Sugere-se, pois, que o trabalho de monitoramento tenha continuidade, incluindo nas análises compostos aplicados em outras culturas assim como produtos da degradação dos agrotóxicos, visto que muitos deles podem apresentar maior estabilidade e toxicidade.

AGRADECIMENTOS

À FAPESC pelo apoio financeiro, aos profissionais que apoiaram nas coletas de amostras: Donatto Lucietti,

Douglas G. de Oliveira, Hector S. Haveroth, Maria L. T. Pereira, Ricieri Verdi, Samuel B. dos Santos, Geovani Porto (Epagri); Maicon dos R. Soares (PLANTAR); e Alexandre F. Corrêa e Iremar Ferreira pelo trabalho de apoio nas rotinas laboratoriais UENQ/EEI/Epagri.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE [CONAMA]. **Resolução CONAMA, 396**, 2008. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em: 14 de maio, 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO [CONAB]. *Perspectivas para agropecuária – Safra 2018/2019*. Brasília: Conab, v.6, 112p. ago. 2018.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION [FAO]. **Annex 1: Pesticide inventory**, 1993. Disponível em: <http://www.fao.org/3/w2598e/w2598e0a.htm>. Acesso em: 28 de maio, 2019.

NAKAGOME, F.K.; NOLDIN, J.A.; RESGALLA Jr., C. Toxicidade aguda e análise de risco de herbicidas e inseticidas utilizados em lavouras de arroz irrigado sobre o cladóceros *Daphnia magna*. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente** (Curitiba), v.16, p.93-100, 2006.

NHMRC, NRMCC. **Australian Drinking Water**. Guidelines National Water Quality Management Strategy. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra. 2011. Disponível em: https://www.clearwatervic.com.au/user-data/resource-files/Aust_drinking_water_guidelines.pdf. Acesso em: 28 de maio, 2019.

NOLDIN, J.A.; REBELO, A.M.; SOARES, M.R.; OLIVEIRA, D. G.; PEREIRA, M. L. T.. Monitoramento de resíduos de agrotóxicos nas águas superficiais das regiões produtoras de arroz irrigado em Santa Catarina, Safra 2015/2016. In: Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, XXXI, 2018. **Anais ...** Rio de Janeiro-RJ: SBCPD, 2018.

NOLDIN, J.A.; REBELO, A.M.; BERTOLDI, F.C.; CUNHA, B.M.. Monitoramento de resíduos de agrotóxicos em bacias hidrográficas de regiões produtoras de arroz irrigado em Santa Catarina, Safra 2014/2015. In: Congresso Brasileiro de arroz irrigado, X, 2017. **Anais ...** Gramado-RS: SOSBAI, 2017.

NOLDIN, J.A.; DESCHAMPS, F.C.; EBERHARDT, D.S.; SOARES, M.R.; MARSCHALEK, R.; KLEVESTON, R. REBELO, A.M.. Resíduos de agrotóxicos nas bacias hidrográficas catarinenses adjacentes a áreas de produção de arroz irrigado. In: Congresso Brasileiro de arroz irrigado, IX, 2015. **Anais ...** Pelotas-RS: SOSBAI, 2015.

RESGALLA, Jr.; NOLDIN, J.A.; TAMANAHA, M.S.; DESCHAMPS, F.C.; EBERHARDT, D.S.; RÖRIG, L.R.. Risk analysis of herbicide quinclorac residues in irrigated rice areas , PubMed Commons. **Ecotoxicology (London)**, v. 16, n. 8, p. 565–571, 2007.

ROSSARO, B.; CORTESI, P. The effects of tricyclazole treatment on aquatic macroinvertebrates in the field and in laboratory. **Journal of Entomological and Acarological Research**, v. 45, n. 23, p. 128-136, 2013.

UNITED STATES DEPARTAMENTO OF AGRICULTURE [USDA]. **Guideline: Freshwater Fish Acute-warm and coldwater species with TGAI or TEP (FIFRA 158.490)**, 1973. Disponível em: <http://www.ipmcenters.org/ECOTOX/Details.cfm?RecordID=21994>. Acesso em: 14 de maio, 2019.

SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO. Reunião Técnica da Cultura do Arroz Irrigado. (SOSBAI, Org.) **Arroz Irrigado: recomendações técnicas na pesquisa para o sul do Brasil**. SOSBAI/IRGA, Cachoeirinha, RS. 2018. 205p.