

# MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM BACIAS HIDROGRÁFICAS DE REGIÕES PRODUTORAS DE ARROZ IRRIGADO EM SANTA CATARINA, SAFRA 2014-2015

José Alberto Noldin<sup>1</sup>; Andrey Martinez Rebelo<sup>2</sup>; Fabiano Cleber Bertoldi<sup>3</sup>; Bianca Mello da Cunha<sup>4</sup>

Palavras-chave: qualidade ambiental, manejo sustentável, cromatografia.

## INTRODUÇÃO

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, pelo agricultor, de herbicidas, inseticidas e fungicidas. No entanto, o seu emprego, especialmente quando utilizados em desacordo com as recomendações técnicas (NOLDIN et al., 2003; SOSBAI, 2016;), tem sido potencialmente gerador de impactos ambientais negativos.

Estudos anteriores de monitoramento da qualidade das águas superficiais nas regiões orizícolas de SC relataram a presença de quantidades variáveis de resíduos de agrotóxicos (DESCHAMPS et al., 2003; NOLDIN et al., 2011 e 2015). O monitoramento realizado na safra 2014-2015 mostrou que os agrotóxicos mais comumente detectados foram o herbicida bentazona, o inseticida carbofurano e o fungicida triciclazol (NOLDIN et al., 2015). No entanto, estudos de ecotoxicologia com o herbicida bentazona revelaram que os níveis máximos de resíduos detectados representavam baixos níveis de risco ambiental (VIEIRA et al., 2016).

As recomendações técnicas para os agricultores têm sempre focado na racionalização no uso e no uso adequado dos agrotóxicos, buscando a minimização dos riscos de impacto ambiental negativo. Nesta perspectiva, a Epagri, por meio da Estação Experimental de Itajaí (EEI), vêm desenvolvendo, desde a década de 90, ações de monitoramento da ocorrência de resíduos de agrotóxicos nas águas superficiais das regiões produtoras de arroz irrigado. Inicialmente, as ações previam o monitoramento de 22 resíduos de agrotóxicos nas principais bacias adjacentes ao cultivo de arroz irrigado, sempre buscando empregar as melhores tecnologias analíticas. No entanto, o emprego de cromatografia líquida acoplada ao detector ultra-violeta (UV), deixou de ser a forma mais adequada, frente as novas tecnologias disponíveis. Assim, para obtenção de resultados mais precisos e de maior espectro, foi estabelecido método empregando a cromatografia líquida acoplada ao detector de matriz de diodo (DAD), que além de permitir maior certeza dos resultados pela possibilidade de identificar a pureza da composição dos picos cromatográficos, permitiu passar de 22 compostos determináveis para 33 moléculas, e com apenas uma injeção, reduzindo o tempo e o custo cromatográfico pela metade.

Com base no exposto, objetivo deste trabalho foi o de monitorar a ocorrência de resíduos em água dos principais agrotóxicos utilizados no sistema de produção de arroz irrigado, empregando tecnologia analítica atualizada e ampliando a quantidade de ingredientes monitorados, de 22 moléculas por HPLC-UV, para 33 compostos por HPLC-DAD.

---

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, Ph.D., Pesquisador da Epagri/Estação Experimental de Itajaí (EEI), Itajaí, SC, noldin@epagri.sc.gov.br.

<sup>2</sup>Farmacêutico Industrial, Dr. Química Analítica, Epagri/EEI.

<sup>3</sup>Químico, Dr. Ciência dos Alimentos, Epagri/EEI

<sup>4</sup>Química, graduanda, Furb, Blumenau, SC.

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de água foram coletadas no período de setembro de 2014 a fevereiro de 2015, em seis épocas diferentes, em cinco regiões (bacia hidrográficas): R1 - Bacias dos Rios Araranguá e Mampituba, em 21 pontos; R2 – Complexo Lagunar, incluindo as bacias do Rio D'Una, e Rio Tubarão, em 13 pontos; R3 - Bacia do Rio Camboriú, em 5 pontos; R4 - Bacia do Rio Itapocú, em 15 pontos; e R5 - Bacia do Rio Itajaí, em 8 pontos de coleta. As amostras foram encaminhadas para a Unidade de Ensaios Químicos da Epagri/EEI, onde foram filtradas e pré-concentradas por extração em fase sólida, utilizando cartuchos C18 (500 mg/6 mL). A análise de resíduo foi realizada utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), coluna C18 (150 x 4,6 mm x 3U) e detector DAD (222,4, 245,4 e 278,4 nm). Por meio da cromatografia, 20 µL de cada amostra foi injetada sob vazão de 0,6 mL min<sup>-1</sup> e um gradiente de solvente contendo as seguintes proporções de acetonitrila (A) e água acidificada com ácido acético 0,1% (B): iniciando com 20:80, em 26min 50:50, em 58min 80:20, finalizando em 66min com a proporção de 20:80.

O método foi desenvolvido para determinação dos seguintes herbicidas: atrazina, bentazona, bispiribaque-sódico, carfentrazona-etílica, cialofope butílico, ciclossulfamuro, clomazona, imazapique imazetapir, metsulfurom-metil, molinato, penoxsulam, picloram, pirazossulfurom-etílico, fenoxaprop-P-etílico, oxadiazona, oxifluorfem, propanil, quincloraque, tiobencarbe, simazina, trifluralina e 2,4-D; inseticidas: carbofurano, ciflutrina, fipronil, malationa, pirimifós-metílico e parationa-metílica; e fungicidas: triciclazol, tiofanato-metílico e icoxistrobina.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na safra 2014-2015, foram amostrados 62 pontos com coleta em seis diferentes datas, totalizando 372 amostras. Foram detectados resíduos do herbicida bentazona e do fungicida triciclazol, nas percentagens de 36,2 e 4,6% do total de amostras analisadas, respectivamente (Tabela 1). Na Tabela 1, estão comparados os dados de 2013/14 e 2014/15, onde se nota que o número de amostras contaminadas aumentou ligeiramente, no entanto o nível de contaminação em 2014-15 foi mais baixo, assim como não foi encontrada a presença do inseticida carbofurano.

**Tabela 1.** Comparação das análises de água das bacias hidrográficas da safra de 2013-2014 (NOLDIN et al., 2015) e 2014-2015.

Contaminação	Bentazona		Carbofurano		Triciclazol	
	13-14	14-15	13-14	14-15	13-14	14-15
% amostras	35,1	36,2	9,1	0	3,5	4,6
Concentração máxima (µg L <sup>-1</sup> )	135,9	49,9	5,1	0	4,4	1,8

Historicamente, assim como na safra de 2014-15, todas as regiões apresentaram maior percentagem de amostras contaminadas com resíduo de bentazona nos meses de setembro a dezembro, período coincidente com a sua aplicação no controle de plantas daninhas. Neste período, o mês de maior percentual de amostras contaminadas por região foi para: R1=85% (outubro), R2=38% (novembro), R3=80% (outubro a dezembro), R4=86% (outubro) e R5= 100% (outubro a novembro). Em janeiro, foi possível detectar traços de bentazona em 4 amostras das 21 analisadas em R1. A alta frequência de amostras com resíduo de bentazona está relacionada ao uso frequente do herbicida Basagran para o controle das plantas daninhas, especialmente de sagitária, resistente aos herbicidas inibidores da enzima ALS.

As concentrações máximas de resíduo de bentazona (µg L<sup>-1</sup>) foram de: R1= 49,9, R2= 19,2, R3= 39,6, R4= 11,7 e R5 = 13,7 µg L<sup>-1</sup>, com redução de 48 a 70% na maioria das

regiões em comparação com o observado na safra 2013-14, exceto R3, que apresentou quatro vezes mais contaminação de bentazona que no ano anterior, mas dentro dos limites máximo de  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , estabelecido pelo Conama para água destinada ao consumo humano (CONAMA, 2008) e abaixo do que foi detectado em outras bacias ao longo dos anos de monitoramento (DESCHAMPS et al., 2013; NOLDIN et al., 2015).

Nos meses de janeiro e fevereiro, foi detectada a presença do triciclazol em 5 das 42 amostras coletadas em R1, em 6 das 26 amostras coletadas em R2, em uma das 30 amostras da região R4, em 5 das 16 de R5 e nenhuma das 10 amostras coletadas em R3. Este período coincide com a época que se concentra a aplicação de fungicidas para controle da brusone, principal doença na cultura do arroz irrigado. A concentração máxima de resíduo de triciclazol foi de 1,6 em R1, 1,8 em R2, traços em R4 e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  em R5, resultados muito melhores em termos de concentração de contaminantes já que nas safras anteriores foram observados 3,1 em R1, 4,4 em R4 e  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  em R5. Na safra 2013-2014, houve déficit hídrico na região sul de Santa Catarina, com redução na vazão de vários rios, fato que pode explicar a maior concentração de resíduo em alguns pontos de amostragem no período de outubro a novembro (NOLDIN et al., 2015).

A ausência de carbofurano nas amostras coletadas demonstra que durante a safra de 2014/15, ocorreu redução no uso deste inseticida, comparado com anos anteriores. Em diversos países este produto é proibido ou restringido como nos Estados Unidos, Canadá e países da União Europeia. O Ministério Público brasileiro, desde o ano de 2014, tem solicitado a reavaliação do registro do carbofurano, com indicação para sua proibição de uso. Resultado disto e de outras condições, em 2015 o carbofurano não estava mais sendo comercializado no Brasil, e seu emprego permitido apenas dos produtos em estoque. Este cenário pode ter levado a redução do uso deste ativo já em safras anteriores, o que justifica os resultados deste estudo.

O herbicida bentazona tem sido o mais frequentemente detectado nos últimos anos de monitoramento. A recomendação de uso do bentazona (Basagran) é de  $960 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ , dose esta que inteiramente diluída numa lâmina de água de 10 cm, equivaleria estimar a concentração em  $960 \mu\text{g L}^{-1}$ , cerca de 20 vezes superior a concentração máxima detectada na safra 2014-2015. Estudos de ecotoxicologia com bentazona sobre o bioindicador *Daphnia magna* (NAKAGOME; NOLDIN; RESGALLA JR, 2006) mostraram valores de  $\text{CE}_{50}$  (48 horas) de  $3.900.000 \mu\text{g L}^{-1}$ , indicando que bentazona apresenta baixo risco de impacto sobre o microcrustáceo *D. magna*. Considerando os estudos de análise risco, os dados de contaminação relatados neste trabalho, evidenciam aumento na margem de segurança em relação aos anos anteriores. Parte desta redução nos níveis de contaminação e na concentração de resíduos de agrotóxicos em água deve-se a melhorias nos sistemas de manejo das lavouras pelos produtores, recomendações estas (SOSBAI, 2016; NOLDIN et al., 2003) veiculadas nos treinamentos realizados para os produtores e corpo técnico da cadeia produtiva do arroz irrigado em SC, e que pode ter influenciado na racionalização no uso de agrotóxicos.

Apesar da redução na presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de água coletadas nas regiões produtoras de arroz irrigado, os produtores e demais agentes da cadeia do arroz devem buscar a eliminação de todo e qualquer resíduo de agrotóxico nas águas superficiais. A meta é manter as águas superficiais livres de qualquer contaminante, indicando que os trabalhos e ações de transferência de tecnologias, treinamentos e de conscientização dos produtores devem ser mantidos e intensificados. Para tanto, é fundamental que as recomendações técnicas (SOSBAI, 2016) sejam efetivamente adotadas pelos agricultores.

## CONCLUSÃO

As ações de capacitação e conscientização dos produtores sobre produção sustentável de arroz irrigado devem ser continuadas, ações estas que associadas por melhorias constantes nas práticas de manejo das lavouras, propiciarão a redução nos riscos de

contaminação das águas superficiais pelos agrotóxicos utilizados nas lavouras.

## AGRADECIMENTOS

À Fapesc e Finep pelo apoio financeiro; aos profissionais que apoiaram na coleta das amostras – Donatto Lucietti, Douglas G. de Oliveira, Hector S. Haveroth, Maria Luiza Tomazi Pereira, Ricieri Verdi, Rubens Marschalek, Samuel Batista dos Santos e Geovani Porto (Epagri); Maicon dos Reis Soares (PLANTAR Serviços Agronômicos), e Alexandre F. Corrêa e Iremar Ferreira, da Unidade de Ensaios Químicos e Cromatográficos, da Epagri-EEI.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CONAMA. Qualidade da água: Resolução n. 396 de 2008, 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em 18 mai. 2017.

DESCHAMPS, F.C.; NOLDIN, J.A.; EBERHARDT, D.S.; et al. Resíduos de agroquímicos em água nas áreas de arroz irrigado, em Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, III; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 25. 2003. **Anais...** Balneário Camboriú-SC: SOSBAI, 2003. p.683–685.

DESCHAMPS, F.C.; NOLDIN, J.A.; MARSCHALEK, R.; et al. Agrotóxicos na água superficial sugerem melhorias nas práticas de manejo das lavouras de arroz irrigado em Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, VII, 2013. **Anais...** Santa Maria-RS: SOSBAI, 2013. Disponível em: <http://cbai2013.web2265.uni5.net/cdonline/docs/trab-2639-631.pdf>. Acesso em: 13 junho, 2017.

NAKAGOME, F.K.; NOLDIN, J.A.; RESGALLA JR., C. Toxicidade aguda e análise de risco de herbicidas e inseticidas utilizados na lavoura do arroz irrigado sobre o cladóceros *Daphnia magna*. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.16, p.1983-1987, 2006.

NOLDIN, J.A. et al. Algumas recomendações para a produção de arroz irrigado com baixo impacto ambiental. Florianópolis: Epagri, 2003, 22p. (Epagri. Boletim Didático, 52).

NOLDIN, J.A.; DESCHAMPS, F.C.; EBERHARDT, D.S.; et al. Monitoramento de resíduos de agrotóxicos em áreas de produção integrada de arroz irrigado: Bacia do Rio D'una, Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, VII. 2011. **Anais...** Balneário Camboriú-SC: SOSBAI. p.607-609.

NOLDIN, J.A.; DESCHAMPS, F.C.; EBERHARDT, D.S.; et al. Resíduos de Agrotóxicos em Bacias Hidrográficas Catarinenses Adjacentes a Áreas de Produção de Arroz Irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, IX. 2015. **Anais...** Pelotas-RS: SOSBAI. Disponível em: <http://www.cbai2015.com.br/docs/trab-8-2581-164.pdf>. Acesso em: 13 junho, 2017.

SOSBAI. **Arroz Irrigado: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil**. Pelotas, RS: SOSBAI, 2016. 200p., il.

VIEIRA, D.C.; NOLDIN, J.A.; DESCHAMPS, F.C.; RESGALLA JR, C. Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated rice crops in Southern Brazil. **Chemosphere**, v.162, p.48-54, 2016.