

# OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS E HORMÔNIOS ESTERÓIDES EM ÁGUA POTÁVEL E EM ÁGUA DE CHUVA NO SUL DO BRASIL

Fábio Schreiber<sup>1</sup>; Luis Antonio de Avila<sup>2</sup>; Ananda Scherner<sup>3</sup>; Renato Zanella<sup>4</sup>; José Alberto Noldin<sup>5</sup>; Aldo Merotto Jr.<sup>6</sup>; Roberto Trentin<sup>7</sup>; Filipe Fagan Donato<sup>8</sup>; Rodrigo Pinheiro<sup>9</sup>

Palavras-chave: volatilização, contaminação ambiental, arroz irrigado.

## INTRODUÇÃO

Nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, o cultivo do arroz irrigado constitui-se como uma das principais atividades agrícolas e econômicas. A lavoura arizícola tem sido alvo de especulações quanto aos efeitos nocivos sobre a qualidade de água e contaminação ambiental por fertilizantes e agrotóxicos (GUNNINGHAM et al., 2005). Essas especulações se baseiam no fato de que o arroz geralmente é cultivado próximo a mananciais hídricos, onde o manejo nem sempre é realizado da forma adequada e as aplicações dos agrotóxicos são realizadas principalmente sobre a lâmina d'água (NOLDIN et al., 2001). Os agrotóxicos podem contaminar águas superficiais por drenagem, percolação lateral, escoamento superficial e subsuperficial, erosão, deriva e volatilização, e em águas subterrâneas pode ocorrer por lixiviação e fluxo facilitado (REICHENBERGER et al., 2007).

A contaminação do ar por agrotóxicos se deve principalmente a volatilização, que é um processo físico-químico pelo qual um composto é transferido para a fase gasosa. Uma vez no ar, esses agrotóxicos podem se associar com as nuvens e a água da chuva, percorrendo longas distâncias até precipitarem, colocando em risco mananciais, plantas, peixes e seres humanos, tanto na zona rural, próximo a lavouras aplicadas, quanto em grandes cidades, distantes do local de aplicação.

Já hormônios esteróides, outros potentes contaminadores da água, são excretados diariamente pela urina e em menor proporção pelas fezes de humanos e animais, o que lhes conferem um caráter de persistência. Esses surgem no ambiente devido, principalmente, às deficiências no serviço de água e esgoto. Seja pela falta de coleta ou pela ineficiência do método de tratamento.

No Brasil, ainda são escassas as pesquisas de monitoramento de agrotóxicos e hormônios esteróides presentes em água da chuva e em água potável. Logo, existe escassez de informações sobre volatilização de agrotóxicos e de manejos das lavouras de arroz que possibilitem minimizar esses problemas. Os potenciais efeitos adversos dessas moléculas na saúde humana e no ambiente motivam a realização deste estudo.

Em vista do exposto, faz-se necessário estudar a contaminação de água da chuva e potável por agrotóxicos aplicados em ambientes agrícolas e por hormônios esteróides produzidos por animais e por humanos. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi monitorar a ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides em água potável e em água de chuva nas regiões arizícolas do Sul do Brasil.

## MATERIAL E MÉTODOS

---

<sup>1</sup> Eng. Agr. Msc. em Fitossanidade, Universidade Federal de Pelotas, Rua Padre Anchieta 4715 AP: 404/A, Pelotas, RS schreiberbr@gmail.com

<sup>2</sup> Eng. Agr. PhD. Professor Adjunto do Departamento de Fitossanidade, Universidade Federal de Pelotas.

<sup>3</sup> Eng. Agr. Msc. em Fitossanidade, Universidade Federal de Pelotas.

<sup>4</sup> Químico Dr. Professor Associado do Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria.

<sup>5</sup> Eng. Agr. PhD. Pesquisador da EPAGRI.

<sup>6</sup> Eng. Agr. PhD. Professor Adjunto do Departamento de Plantas e Lavouras, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

<sup>7, 8</sup> Eng. Agr. Msc., Universidade Federal de Santa Maria.

<sup>8</sup> Eng. Amb. Msc., Universidade Federal de Santa Maria.

Amostras de água potável e da chuva foram coletadas durante a estação de cultivo do arroz irrigado e durante a entressafra no período de junho a novembro de 2010, em regiões orizícolas no Sul do Brasil. No Rio Grande do Sul as coletas foram realizadas na Fronteira Oeste, Campanha, Depressão Central, Planície Externa à Lagoa dos Patos e Zona Sul, e em Santa Catarina no Vale do Itajaí, tradicional região produtora de arroz irrigado. Para a realização das coletas, foi escolhido um município representativo de cada região. No Rio Grande do Sul as amostras foram coletadas na cidade de Itaqui, Dom Pedrito, Santa Maria, Porto Alegre e Pelotas. Já em Santa Catarina as coletas foram realizadas em Itajaí.

Em cada município foram coletadas amostras de água da chuva e água potável. Para a coleta da água da chuva, dois recipientes com capacidade de 50 litros foram instalados em cada um dos locais propostos acima, no centro da cidade, distantes de lavouras e de locais que pudessem sofrer a interferência ou contaminação de agrotóxicos devido à deriva. As amostras da água da chuva foram coletadas após cada evento de chuva. A água potável foi coletada diretamente da torneira doméstica, sendo esta tratada pelos órgãos responsáveis e oferecida ao consumo humano. Foram realizadas duas coletas ao mês durante o período de execução do experimento. Tanto as amostras de água potável quanto da água da chuva foram armazenadas em recipientes de vidro de cor âmbar com um litro de capacidade, previamente identificadas e acondicionadas no refrigerador até serem enviadas ao Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria. No total foram coletadas 133 amostras de águas.

A determinação dos agrotóxicos 2,4 D, atrazine, azimsulfuron, azoxystrobin, benfuracarb, bentazon, bispirybac-sodium, carbaryl, carbofuran, clomazone, cyhalofop-butyl, fipronil, imazapic, imazethapyr, imidacloprid, malation, metsulfuronmethyl, pendimethalin, propanil, propiconazole, quinclorac, thiametoxam, thiophanate-methyl, trichlorfon, tricyclazole, trifloxystrobin, juntamente com os hormônios estrone e 17- $\alpha$ -etinilestradiol, foi realizada utilizando um sistema de Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em Série (LC-MS/MS). Para beta-cyfluthrin, fenitrothion e oxyfluorfen, o procedimento de extração das amostras foi idêntico, variando somente o método analítico, no qual foi utilizado um sistema de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas em série (GC-MS/MS).

As amostras foram divididas em duas épocas, sendo a primeira antecedendo o cultivo do arroz (01/06/2010 a 31/09/2010) e a segunda durante o cultivo do arroz (1/10/2010 a 30/11/2010). A partir dos resultados obtidos no monitoramento, foram calculadas as frequências das amostras contaminadas com agrotóxico e hormônios esteróides (acima do limite de detecção do método) e a concentração máxima de cada agrotóxico em cada época de avaliação. A concentração média e a frequência de detecção foram calculadas para cada agrotóxico em cada local de coleta. Os dados foram analisados através de estatística descritiva com uso de frequência percentual.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos totais das amostras analisadas, 40% apresentavam pelo menos um dos contaminantes analisados, sendo que 45% das amostras de água de chuva continham pelo menos um resíduo, contra 32% das amostras de água potável. Em relação às épocas de coletas, tanto nas amostras de água da chuva quanto de água potável, a frequência de resíduos detectados foi maior na 2ª época (Tabela 1). Esse fato pode ser explicado principalmente pelo uso mais intenso de agrotóxicos durante esse período, devido ao preparo da área e controle de plantas daninhas que possam prejudicar o desenvolvimento da cultura. As concentrações detectadas variaram de  $< 0,2$  a  $4,80 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O herbicida mais detectado nas amostras de água da chuva e de água potável foi o bentazon com frequência de 31% e 24%, respectivamente (Tabela 2). Nas regiões de Dom Pedrito e Itaqui foram encontradas as maiores frequências desse herbicida nas amostras de água de chuva. Nas amostras de água potável as maiores frequências foram encontradas em Itajaí e Santa Maria. A frequência do bentazon na água da chuva foi maior na 1ª época

(36%) do que na 2ª época (27%), dados que corroboram com as concentrações máximas encontradas, 4,80 e 1,50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Tabela 1 - Quantidade de amostras de água de chuva e água potável coletadas com suas respectivas frequências (%) de resíduos detectados durante todo o período do experimento e nas duas épocas de coleta em seis regiões do Sul do Brasil, 2010.

Amostras	Total de amostras	Amostras com resíduos	Amostras com resíduos (%)	Resíduos na 1ª época (%)	Resíduos na 2ª época (%)
Água da chuva	83	37	45	42	50
Água potável	50	16	32	19	53
Total	133	53	40	33	51

Tabela 2 - Frequência (%) de resíduos detectados nas amostras de água de chuva e na água potável nas duas épocas de coleta e em cada uma das seis regiões do Sul do Brasil, 2010.

Herbicidas e Hormônios	Frequência de detecção (%)								
	1ª época <sup>1</sup>	2ª época <sup>1</sup>	Total	Dom Pedrito	Itaqui	Pelotas	Porto Alegre	Santa Maria	Itajaí
	Água de Chuva			Água de Chuva					
Bentazon	36	27	<b>31</b>	53	50	33	nd	38	19
Clomazone	6	13	<b>8</b>	18	8	nd	nd	23	nd
Imazapic	nd <sup>2</sup>	10	<b>4</b>	nd	nd	25	nd	nd	nd
Outros <sup>3</sup>	nd	nd	<b>Nd</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Água Potável			Água Potável					
Bentazon	16	37	<b>24</b>	nd	nd	nd	nd	57	67
Clomazone	3	5	<b>4</b>	13	nd	nd	nd	nd	8
Imazapic	nd <sup>2</sup>	11	<b>4</b>	nd	nd	29	nd	nd	nd
Outros <sup>3</sup>	nd	nd	<b>Nd</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd

<sup>1</sup> 1ª época: anterior ao cultivo de arroz; 2ª época: durante o cultivo de arroz.

<sup>2</sup> nd: Não detectado.

<sup>3</sup> todos os outros agrotóxicos e hormônios esteróides monitorados na água da chuva e na água potável.

Clomazone foi o segundo composto mais detectado nas amostras de água de chuva, na frequência de 8%. Esse foi detectado em 50% das regiões monitoradas. A maior frequência foi encontrada em Santa Maria (23%). Nas amostras de água potável o clomazone foi encontrado na frequência de 4%. Foi detectado apenas nas amostras da cidade de Dom Pedrito e Itajaí. Tanto para as amostras de água de chuva como de água potável, a maior frequência de detecção foi observada na 2ª época, ou seja, durante o cultivo do arroz, época em que o herbicida é mais utilizado.

O imazapic foi detectado nas amostras de água da chuva e água potável na frequência de 4%. Presente somente nas amostras da cidade de Pelotas, sua frequência nessas foi de 25% e 29%, respectivamente. Foi detectado apenas na 2ª época de coleta, sendo sua frequência e concentração máxima de 10% e 0,70  $\mu\text{g L}^{-1}$  nas amostras de água de chuva e de 11% e 0,42  $\mu\text{g L}^{-1}$  nas amostras de água potável.

A deposição úmida dos herbicidas bentazon, clomazone e imazapic detectados nas amostras de água de chuva, provavelmente foi favorecida devido a solubilidades em água (570, 1102 e 2230  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente) desses e consideráveis constantes de Henry (7,11 x 10<sup>-10</sup>, 4,15 x 10<sup>-08</sup> e 4,94 x 10<sup>-15</sup>, respectivamente) (IUPAC, 2013). Essas propriedades, embora não as caracterizem como moléculas voláteis, quando associadas à persistência no ambiente e às condições meteorológicas como pluviosidade, temperatura e ventos, podem aumentar a concentração dessas na atmosférica. Uma vez na atmosfera podem ser carregadas a grandes distâncias até ser novamente depositadas (GAVRILESCU,

2005), principalmente pela água da chuva, fato que explica a presença de agrotóxicos em água de chuva coletada no centro das cidades, distantes do local de aplicação.

A contaminação da água potável se justifica porque na sua maioria, as lavouras de arroz estão localizadas em áreas de baixa altitude, geralmente às margens de córregos e outros mananciais de água que apresentam grande possibilidade de serem contaminados pelos agrotóxicos aplicados na cultura. Devido aos processos naturais de movimento das águas superficiais é provável que resíduos desses produtos sejam transportados para mananciais hídricos importantes, como os que abastecem cidades, explicando a presença de muitos agrotóxicos utilizados nas lavouras de arroz em águas que servem como abastecimento doméstico. Tanto o bentazon, clomazone e imazapic possuem características físico-químicas que conferem potencial de contaminação de águas superficiais.

Os hormônios esteróides e os outros agrotóxicos analisados não foram detectados em nenhuma das amostras de água. Esse fato pode ser explicado pelo conjunto de suas características físico-químicas, como baixa pressão de vapor, baixa solubilidade, alto log de Kow, alto Koc e pequena meia-vida. Compostos com baixa solubilidade e alto coeficiente de partição octanol/água (Kow), geralmente estão mais sorvidos a matéria orgânica do solo, e não disponíveis para sofrerem outros tipos de transportes. Esses dados corroboram com Müller et al. (1998), os quais verificaram que compostos com baixa solubilidade em água, baixa pressão de vapor e log de Kow próximo de quatro, estão presentes em quase todos os ambientes, mas muito pouco no ar.

## CONCLUSÃO

Bentazon, clomazone e imazapic foram detectados nas amostras de água de chuva e de água potável durante o período de monitoramento, demonstrando potencial de contaminação dessas. O bentazon é o herbicida com maior frequência e concentração nas amostras de água de chuva e água potável avaliadas. A quantidade de amostras com detecção de herbicidas, tanto para água da chuva como para água potável, é maior na 2ª época de amostragem, ou seja, durante o período de cultivo do arroz.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o financiamento do CNPq, Processo 131693/2010-7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**. v.5, n.6, p.497-526, 2005.
- GUNNINGHAM, N. et al. Policy instrument choice and diffuse source pollution. **Journal Environmetal Law**., v.17, n.1, p.51-81, 2005.
- IUPAC AGROCHEMICAL INFORMATION - The A to Z of active ingredients. Pesticide Properties database. Disponível em <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>>. Acessado em 05 de maio de 2013.
- MÜLLER S. et al. Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment. Oestrogenic potency of nonylphenol in vivo—a case study to evaluate the relevance of human non-occupational exposure. **Pure and Applied Chemistry**. v.70, p.1847–1853, 1998.
- NOLDIN, J. A. et al. Estratégia de coleta de amostras de água para monitoramento do impacto ambiental de cultura do arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2., 2001, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre: SOSBAI, p.760-762, 2001.
- REICHENBERGER, S. et al. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. **Science of the Total Environment**. v.384, n.2-3, p.1-35, 2007.

