

ÁREA: CIÊNCIA DE ALIMENTOS

AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA DE POÇOS ARTESIANOS

Juciela Cicheleiro, Maria Tereza Friedrich*

Laboratório de Cromatografia, Centro de Pesquisa em Alimentação da Universidade de Passo Fundo

**E-mail: friedrich@upf.br*

RESUMO – A produção agrícola tem fundamental importância na economia mundial, especialmente para o desenvolvimento do Brasil. A necessidade de elevar a produção de alimentos para atender o aumento da demanda populacional, acarretou no uso cada vez maior e constante de agrotóxicos, associados à efetividade no controle de doenças, pragas e plantas invasoras que prejudicam o desenvolvimento das culturas. Quando os agrotóxicos são aplicados nas áreas agrícolas acabam se depositando sobre o solo e normalmente resultam na contaminação dos mais diversos ambientes, inclusive os recursos hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos, utilizados para consumo humano. O movimento desses compostos no perfil do solo é influenciado pelas propriedades físicas, químicas e biológicas do mesmo, das características físico-químicas das moléculas de cada produto e das condições meteorológicas do ambiente. O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença de trinta e oito agrotóxicos em doze poços artesianos da cidade de Gentil-RS por cromatografia líquida com espectrometria de massa em série. Os resultados não mostraram contaminação pelos princípios ativos estudados nos poços artesianos.

Palavras-chave: Contaminação, Pesticidas, LC-MS/MS.

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água potável vem se tornando uma crescente preocupação de toda a humanidade. Os recursos hídricos devem apresentar características químicas e físicas adequadas para sua utilização pelos diversos organismos, ou seja, sua qualidade deve ser satisfatória para suprir as necessidades dos seres vivos que dela necessitam (COSTA et al., 2010). Conforme estudos de Stracci (2012) quando a água é contaminada por agrotóxicos sua detecção e descontaminação é difícil e com alto custo e o consumo desta água pela população ou por animais, que dela dependem, pode acarretar graves intoxicações. Os agrotóxicos são produtos tóxicos para os organismos em geral, podendo causar dentre outras coisas mutações genéticas. Muitos compostos possuem

grande estabilidade química, significando a sua persistência em diversos meios durante longos períodos e se propagando ao longo da cadeia alimentar (ALVES, 2010).

Há muito tempo a agricultura já utiliza agrotóxicos no controle de pragas no intuito de aumentar a produtividade agrícola. No entanto, segundo Rattner (2009) a necessidade de produzir alimentos suficientes para atender a população crescente, concentrada nas áreas urbanas, a agricultura aumentou a quantidade de agrotóxicos usados para combater as pragas nocivas à plantação que acabam, na maioria das vezes, contaminando o meio ambiente, inclusive os lençóis freáticos, deteriorando a saúde dos consumidores, que são o elo final da cadeia.

A dissipação dos agrotóxicos no meio é influenciada por diversos fatores ambientais, como por exemplo, temperatura, luminosidade, chuva, presença de matéria orgânica na água e no solo, além das propriedades físico-químicas das moléculas destes compostos (VICARI, 2009). Dentre estas propriedades Costa e seus colaboradores (2004) destacam a natureza e caráter ácido ou básico dos grupos funcionais, o tamanho e forma das moléculas, a polaridade e carga como controladoras da adsorção ou dessorção destas moléculas orgânicas no ambiente.

Os agrotóxicos aplicados nas lavouras podem não ser detectados nos recursos hídricos, principalmente na água subterrânea, uma vez que a composição e características do solo podem funcionar como uma barreira, dificultando a percolação destes contaminantes até os lençóis freáticos. Segundo Costa et al. (2004), dentre as propriedades do solo que interferem na retenção e degradação dos agrotóxicos, encontram-se os teores de matéria orgânica, argila e óxidos de ferro e manganês, pH, capacidade de troca de cátions, área superficial específica, porosidade, teor de umidade, presença e diversidade de microrganismos, os quais representam um complexo enzimático operante e específico.

A determinação de agrotóxicos é um desafio, considerando as baixíssimas concentrações dos analitos, sua diversidade e diferentes propriedades físicas e químicas, em presença de altas concentrações de compostos interferentes (BIZIUK et al., 1996). Em virtude disto, vários métodos foram desenvolvidos ao longo de diversas pesquisas com a finalidade de detectar mais facilmente a presença de resíduos de agrotóxicos nos recursos hídricos.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a presença de agrotóxicos em doze poços artesanais do município de Gentil-RS.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os poços artesanais avaliados possuem mais de 60 m de profundidade, com diâmetro médio na saída do poço de 15,8 cm e com revestimento interno até no máximo 10 metros de profundidade, estando localizados próximos a lavouras onde estavam sendo cultivado trigo. Realizou-se a coleta de doze amostras de águas dos poços artesanais do município de Gentil-RS, as quais foram colocadas em frascos plásticos e acondicionadas em caixa de isopor com gelo para o transporte até o laboratório. As amostras foram filtradas utilizando filtros de

nylon de 13 mm de diâmetro e 0,2 µm de tamanho de poro (Vertical Chromatography, Tailândia) e em seguida injetadas no cromatógrafo líquido.

2.1 Condições utilizadas no sistema LC-MS/MS

A determinação cromatográfica foi realizada utilizando LC-MS/MS Shimadzu LCMS-8040 com bomba binária. A coluna foi XR-ODS III (150 cm x 2,0 mm x 2,2 µm), marca Shimadzu; Fase móvel constituída de: Fase móvel A: acetato de amônio 5 mmol L⁻¹ e Fase móvel B: metanol com 5 mmol L⁻¹ de acetato de amônio. Para o gradiente de eluição, a porcentagem de B foi linear como segue: 0 min, 40%; 1,7 min, 50%; 4,7 min, 55%; 14,2 min, 95%; 18,2 min, 15% com 3,5 min para reequilíbrio entre cada análise. Vazão da fase móvel: 0,3 mL min⁻¹; Volume de injeção: 10 µL; Fonte de ionização: ESI (Ionização por Eletronebulização no modo positivo, do inglês *Electrospray Ionization Positive Mode*); Analisador de massas do tipo triplo quadrupolo, operando no modo MS/MS; Temperatura da coluna: 40 °C; Voltagem capilar: 4,5 kV; Temperatura de dessolvatação: 400 °C; Vazão do gás de dessolvatação (N₂): 600 L h⁻¹; Vazão do spray: 80 L h⁻¹; Vazão do gás colisão (Argônio): 0,10 mL min⁻¹; Temperatura da fonte: 150 °C.

2.2 Agrotóxicos selecionados

Foram avaliados trinta e oito agrotóxicos comumente utilizados na agricultura e previstos na Instrução Normativa nº 17, de 31 de Julho de 2014. Os padrões foram adquiridos da companhia Dr. Ehrenstorfer GMBH (Ausburg, Alemanha).

2.3 Soluções analíticas

Preparou-se inicialmente as soluções analíticas na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila, de cada princípio ativo, individualmente. Foi medida a massa de todos os reagentes sólidos, considerando seu grau de pureza. A partir das soluções de concentração 1000 mg L⁻¹, preparou-se 50 mL de uma solução de trabalho na concentração 5 mg L⁻¹ contendo todos os analitos. Esta solução foi utilizada para o estudo da linearidade do método. A partir da mistura 5,0 mg L⁻¹, foram preparadas as soluções de trabalho nas concentrações de 2; 5; 10; 20; 50; 70; 100; 150; 200 e 250; µg L⁻¹ em acetonitrila:água (70:30) v/v. Foi adicionado às amostras 20 µL do padrão interno trifenilfosfato, como padrão de controle. Todas as soluções analíticas foram armazenadas em frascos âmbar a temperatura menor que -18 °C, sendo que antes de serem utilizadas as soluções foram retiradas do freezer e esperou-se que estas atingissem a temperatura ambiente para utilização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os agrotóxicos que foram analisados por LC-MS/MS, utilizando o modo de

ionização ESI (+) e modo de aquisição SRM (Monitoramento seletivo de reações, do inglês *Selected Reaction Monitoring*). A tabela também mostra a classe do composto, os tempos de retenção (t_R), íons precursores, íons produto e energia de colisão das transições monitoradas e a linearidade de cada princípio ativo. Neste estudo foram selecionadas duas transições características para cada composto, sendo a transição mais intensa (mais estável) utilizada para a quantificação dos compostos e a segunda transição mais intensa para a confirmação da identidade dos mesmos.

Tabela 1 – Parâmetros da determinação por LC-ESI(+)MS/MS (QqQ) com tempo de retenção, íon produto e precursor, energia de colisão para ambas as transições monitoradas, faixa linear e limite de detecção ($LOD_{(m)}$) e limite de quantificação ($LOQ_{(m)}$)

(continua)

Agrotóxico	Classe	t_R (min)	SRM transição, m/z (energia de colisão, eV)		Linearidade		$LOD_{(m)}$	$LOQ_{(m)}$
			Quantificação	Confirmação	Faixa linear ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	R^2		
Abamectina	I	12,01	890,7>305,2 (28)	890,7>567,4 (15)	20-250	0,9953	6,7	20
Acetamiprido	I	4,11	223,1>126,1 (22)	223,1>56,1 (15)	10-200	0,9974	3,3	10
Atrazina	H	7,39	216,1>174,1 (17)	216,1>96,1 (25)	10-250	0,9962	3,3	10
Azinfós-etílico	I	7,89	318,1>132,1 (15)	318,1>261,0 (28)	10-250	0,9971	3,3	10
Azoxistrobina	F	8,00	404,1>172,1 (14)	404,1>392,0 (31)	10-250	0,9968	3,3	10
Benfuracarb	I	10,49	411,3>195,1 (27)	411,3>190,0 (15)	10-250	0,9968	3,3	10
Boscalida	F	8,42	341,0>112,0 (22)	341,0>34,9 (30)	10-250	0,9975	3,3	10
Buprofezina	I	10,78	305,9>121,0 (12)	305,9>57,4 (25)	10-250	0,9959	3,3	10
Carbendazin	F	4,87	192,1>160,1 (17)	192,1>132,1 (30)	20-250	0,9959	6,7	20
Carbofurano	I	4,10	237,8>163,0 (15)	237,8>181,0 (11)	10-250	0,9956	3,3	10
Carbosulfano	I	12,38	381,2>118,1 (22)	381,2>160,1 (18)	10-250	0,9970	3,3	10
Carboxina	F	6,67	236,1>143,0 (14)	236,1>124,0 (20)	10-250	0,9970	3,3	10
Clorimuron etil	H	5,93	415,1>186,0 (20)	415,1>83,1 (15)	10-200	0,9972	3,3	10
Clorpirifós metil	I	11,12	349,8>97,00 (34)	349,8>198,0 (48)	10-250	0,9980	3,3	10
Dimeoato	F	2,26	230,0>199,0 (9)	230,0>125,0 (22)	10-200	0,9957	3,3	10
Epoxiconazol	F	9,11	330,1>121,2 (21)	330,1>141,1 (18)	10-250	0,9959	3,3	10
Etoprofós	I	9,14	243,1>131,0 (20)	234,1>97,0 (32)	10-200	0,9907	3,3	10
Finarimol	I	9,14	243,1>131,0 (20)	234,1>97,0 (32)	10-250	0,9950	3,3	10
Flutriafol	F	9,02	330,9>268,0 (23)	330,9>81,0 (53)	10-250	0,9992	3,3	10
Imidacloprido	I	10,09	261,0>75,0 (9)	261,0>199,1 (7)	10-250	0,9954	3,3	10
Malationa	I	8,56	331,0>127,1 (12)	331,0>99,0 (23)	10-250	0,9972	3,3	10
Metamidofós	I	2,07	142,1>94,0 (15)	142,1>125,0 (16)	10-250	0,9920	3,3	10
Metomil	I	2,73	163,1>88,1 (11)	163,1>106,0 (13)	10-250	0,9981	3,3	10
Metsulfuron-metil	H	3,25	382,1>167,1 (16)	382,1>141,1 (15)	10-250	0,9969	3,3	10

Tabela 1 – Parâmetros da determinação por LC-ESI(+)MS/MS (QqQ) com tempo de retenção, íon produto e precursor, energia de colisão para ambas as transições monitoradas, faixa linear e limite de detecção ($LOD_{(m)}$) e limite de quantificação ($LOQ_{(m)}$)

(conclusão)

Agrotóxico	Classe	t_R (min)	SRM transição, m/z (energia de colisão, eV)		Linearidade		R^2		
			Quantificação	Confirmação	Faixa linear ($\mu\text{g kg}^{-1}$)				
Pirimicarb	I	7,21	239,2>72,1 (25)	239,2>182,2 (19)	10-250	0,9955	3,3	10	
Pirimifós metil	I	10,09	305,9>108,1 (31)	305,9>162,2 (25)	10-250	0,9956	3,3	10	
Procloraz	F	9,96	376,0<308,0 (11)	376,0>366,0 (17)	10-250	0,9966	3,3	10	
Profenofós	I	10,59	372,9>302,8 (19)	372,9<345,0 (12)	10-250	0,9962	3,3	10	
Pirazofós	F	10,02	373,8>194,0 (34)	373,8>222,1 (22)	10-250	0,9977	3,3	10	
Tiacloprido	I	4,60	253,0>126,1 (20)	253,0>99,0 (43)	10-250	0,9986	3,3	10	
Tiametoxam	I	2,87	292,0>211,1 (11)	292,0>181,1 (23)	10-250	0,9973	3,3	10	
Tiodicarbe	I	6,75	355,1>88,1 (21)	355,1>108,1 (17)	10-250	0,9990	3,3	10	
Tolclofos metil	F	7,67	301,6>125,0 (50)	301,6>174,9 (43)	20-250	0,9953	6,7	20	
Triazofós	F	8,91	296,1>70,1 (11)	296,1>96,2 (15)	10-250	0,9959	3,3	10	
Triciclazol	I	8,77	314,1>162,2 (23)	314,1>119,2 (35)	10-250	0,9969	3,3	10	
Trifloxistrobina	I	5,03	190,0>163,0 (21)	190,0>136,0 (24)	10-250	0,9976	3,3	10	
Triflumizol	F	10,17	409,1>186,1 (18)	409,1>145,0 (44)	10-250	0,9988	3,3	10	
Triticonazol	F	5,00	190,0>163,0 (21)	190,0>136,0 (24)	10-250	0,9986	3,3	10	

H= herbicida; F= fungicida; I= Inseticida

Os resultados obtidos nas doze amostras de água dos poços artesanais avaliados do município de Gentil/RS foram menores que o limite de detecção do método (LOD_m). A profundidade dos poços, acima de 60 m, pode ter contribuído para que estes mananciais não fossem contaminados. Os processos ambientais tem alta complexidade, desta forma, o estudo do efeito ambiental dos agrotóxicos também é extremamente complexo. A absorção de agrotóxicos no solo é, geralmente, mais forte em comparação à absorção dos agrotóxicos de outras matrizes, como por exemplo, frutas e vegetais (SCORZA, RIGITANO, FRANCO, 2010). A permanência dos agrotóxicos no ambiente estabelece a sua persistência, sendo influenciada pela estrutura química do composto, pelas condições do ambiente, pelo tipo de solo e pela presença de micro-organismos capazes de degradar estes compostos (MEURER, 2004). O transporte dos agrotóxicos pode ocorrer de muitas formas, incluindo a migração em água (em suspensão ou dissolvidos), em partículas do solo (adsorvidos) ou no estado de vapor pelo ar do solo. A água pode dispersar os agrotóxicos no ambiente via escoamento superficial e lixiviação (transporte de solutos para camadas subsuperficiais). O escoamento pode contribuir para a contaminação da água superficial e a lixiviação para a contaminação da água subterrânea, mas os ciclos hidrológicos permitem a conexão direta entre estes dois compartimentos (LEONARD, 1990).

4 CONCLUSÃO

A avaliação da contaminação de águas superficiais e subterrâneas é importante para a saúde da população. Os estudos realizados neste trabalho não mostraram contaminação por resíduos de agrotóxicos, dos princípios ativos avaliados, nos poços artesanais da cidade de Gentil-RS. A profundidade dos poços artesanais estudados pode ter contribuído para que não se detectasse contaminação, tendo em vista que muitos processos estão envolvidos no destino dos agrotóxicos no ambiente.

5 REFERÊNCIAS

- ALVES, A. C. H. **Determinação de pesticidas em águas por microextração em fase líquida associada á cromatografia gasosa e espectrometria de massa.** Dissertação (Mestrado em Bioorgânica) – Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa - Portugal, 2010.
- BIZIUK, M. et al. Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. **Journal of Chromatography**, v. 754, p. 103-123, 1996.
- COSTA, A.B.; KAUFMANN, R.C.; HANSEN, M. A. F.; KIRST, A.; LOBO, E. A. Avaliação da qualidade das águas subterrâneas em áreas de preservação permanente (sistema Aquífero Guarani – SAG), Bacia Hidrográfica do Rio Pardo, RS, Brasil. In: **Revista Tecno-lógica**, v. 14, n. 1, p. 26-38. Santa Cruz do Sul – RS, 2010
- COSTA, C.N; MEURER,E.J.; BISSANI,C.A.; SELBACH,P.A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: *Fundamentos de química do solo*. 2 ed. Porto Alegre – RS: Genises, 2004.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 2ª Ed., Editora Genesis, Porto Alegre, RS, 290 p., 2004.
- RATTNER, H. **Meio ambiente, saúde e desenvolvimento sustentável**. Associação Brasileira para Desenvolvimento de Lideranças. São Paulo – SP, 2009.
- SCORZA JÚNIOR, R.P.; RIGITANO, R. L. O.; FRANCO, A. A. **Comportamento ambiental de dois inseticidas em um solo de Mato Grosso do Sul: experimentação e modelagem matemática**, 2010. 36 p.: il. color.; 21 cm. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento/Embrapa Agropecuária Oeste, ISSN 1679-0456; 57).
- STRACCI, Larissa. **Agrotóxicos e a poluição das águas**. 2012. Portal Ecodebate: Cidadania & Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.ecodebate.com.br/2012/08/24/agrotoxicos-e-a-poluicao-das-aguas/>>. Acesso em: 17 set. 2013.
- VICARI, Michele Câmara. **Determinação de bispiribaque-sódico, quincloraque e tebuconazol em água de lavoura de arroz irrigado empregando SPE e HLPC-DAD**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas. Santa Maria – RS, 2009.