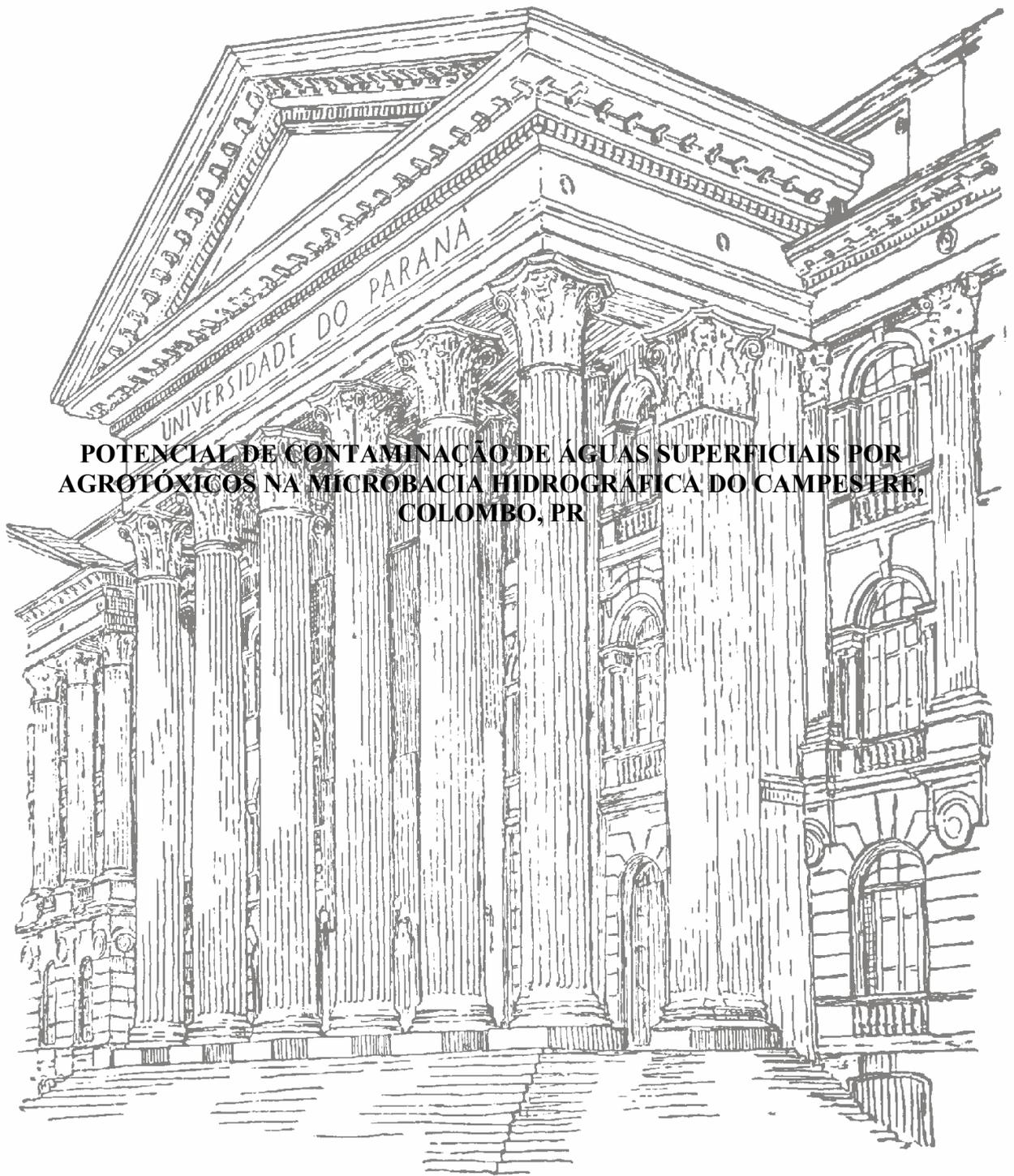


**LÚCIO FÁBIO LOURENÇATO**



**POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS POR  
AGROTÓXICOS NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO CAMPESTRE,  
COLOMBO, PR**

**CURITIBA  
2010**

**LÚCIO FÁBIO LOURENÇATO**

**POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS POR  
AGROTÓXICOS NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO CAMPESTRE,  
COLOMBO, PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Pedologia e Manejo do Solo, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Nerilde Favaretto

Co-orientador: Prof<sup>ª</sup>. Agnes de Paula Scheer

Prof Luiz Cláudio de Paula Souza

**CURITIBA  
2010**

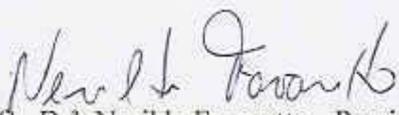


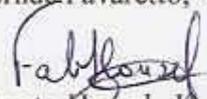
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO)  
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-3350-5648  
Página: [www.pgcsolo.agrarias.ufpr.br/](http://www.pgcsolo.agrarias.ufpr.br/)  
E-mail: [pgcsolo@ufpr.br](mailto:pgcsolo@ufpr.br)

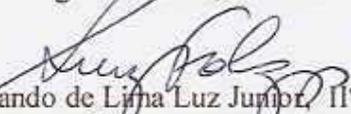
## PARECER

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pelo candidato **LÚCIO FÁBIO LOURENÇATO**, sob o título: "**Potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos na microbacia hidrográfica do Campestre, Colombo, PR**", requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e argüido o candidato, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Qualidade e Sustentabilidade Ambiental"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 09 de julho de 2010.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nerilde Favaretto, Presidente.

  
Dr. Fabrício Augusto Hansel, I<sup>o</sup>. Examinador.

  
Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior, II<sup>o</sup>. Examinador.

  
Prof. Dr. Jeferson Dieckow, III<sup>o</sup>. Examinador.



Dedico aos meus amados pais, Antônio e Edna.

## AGRADECIMENTOS

A professora Nerilde Favaretto, pela orientação, apoio e experiência de vida e profissional;

Aos professores Luiz Cláudio de Paula Souza e Agnes de Paula Scheer pela co-orientação.

Aos profissionais do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos – CEPPA-UFPR e Luiz Fernando de Lima Luz Junior pela ajuda de estimado valor nas análises de água;

Ao analista da Embrapa-Florestas, Fabrício Augusto Hansel pela orientação e apoio cerebral, intelectual e científico;

Ao técnico do laboratório de Microbiologia e Alimentos - Embrapa Florestas, Gelson Chun Liu;

Ao CNPq e a Universidade Federal do Paraná pelo auxílio financeiro para realização do trabalho;

A minha amada família, sobretudo meus pais, Edna Acosta Lourençato e Antônio Ernesto Lourençato, meus irmãos Lidiane, Luciano e Lucilaine, e ao cunhado Adilson Oliveira pelo apoio incessante;

Aos agricultores de Colombo pela recepção, amizade, informações e a liberdade para desenvolver esse estudo na área.

Ao Professor Luciano Almeida, por fornecer seus dados sobre o município de Colombo.

A estimada Andressa Cristhy Buch, pela compreensão, incentivo e companheirismo frente aos momentos de dificuldade e por acreditar sempre que as conquistas são possíveis e recompensatórias diante as inúmeras lutas, esforços e dedicações.

## RESUMO

A intensificação do uso de agrotóxicos, somadas ao uso e manejo inadequado do solo acarretam sérios impactos ao meio ambiente, comprometendo a qualidade do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Este trabalho foi realizado na microbacia do rio Campestre, município de Colombo, PR, sendo constituído por dois estudos, o primeiro para avaliar a contaminação por agrotóxicos das águas superficiais na microbacia em relação ao uso do solo e de componentes ambientais em diferentes períodos sazonais e um segundo para avaliar o potencial de contaminação em eventos de intensa precipitação com simulação de chuva após recente aplicação de agrotóxicos. No primeiro estudo foram selecionados seis pontos de coleta para análise de água superficial e sedimento do rio Campestre, sendo estas realizadas a cada três meses no período de setembro de 2008 a setembro de 2009. O segundo estudo foi realizado em laboratório em caixas de erosão preenchidas com solo coletado na encosta da microbacia e submetido à aplicação de agrotóxicos e após chuva simulada. O escoamento superficial foi coletado e a concentração de agrotóxicos solúveis foi analisada. No primeiro estudo os princípios ativos tebuconazol, metalaxil, deltametrina, clorotalonil, glifosato e seu metabólito ácido aminometilfosfônico - AMPA foram escolhidos para análise por serem estes os princípios ativos presente nas formulações dos agrotóxicos de intenso uso na região. Estes princípios ativos não foram encontrados, dentro dos limites de detecção das metodologias empregadas, em nenhuma das amostras de água bem como de sedimento do rio Campestre, em todo o período de estudo. No entanto deve-se considerar que as coletas foram realizadas em período não coincidente com chuvas intensas. A legislação brasileira não estabelece limites máximos permissíveis na água para os princípios ativos estudados, exceto para o glifosato, cujo limite de detecção da metodologia foi inferior ao estabelecido pelas legislações nacionais e internacionais e, portanto, permite concluir que a microbacia estudada não apresenta problemas de contaminação com glifosato. Em relação aos princípios ativos metalaxil, clorotalonil, deltametrina e tebuconazol, por não existir limites nacionais e pelo fato do limite de detecção da metodologia ser superior aos limites máximos permitidos pela União Européia, apesar da não detecção destes nas amostras coletadas, não foi possível concluir sobre a não contaminação das águas por estes agrotóxicos. Já no estudo realizado em laboratório com chuva simulada, onde foram analisados os princípios ativos tebuconazol (24 mg por caixa de erosão), metalaxil (13,5 mg por caixa de erosão), deltametrina (1,2 mg por caixa de erosão) e clorotalonil (135 mg por caixa de erosão), observou-se um grande potencial de contaminação da água por escoamento superficial por estarem estes princípios ativos em concentração muito acima do permitido pela União Européia, ficando evidente a necessidade do uso racional destes produtos e da utilização de práticas conservacionistas a fim de evitar a entrada direta do escoamento em ambientes aquáticos.

**Palavra chave:** qualidade de água; pesticidas; agricultura; escoamento superficial; bacia hidrográfica.

## ABSTRAT

The intensive use of pesticide and the inadequate soil use and management causes serious impacts on the environment, affecting the soil and water quality. This work was conducted in the Campestre watershed, Colombo, PR, being composed of two studies, the first one to evaluate the pesticide contamination of surface water in the watershed related to land use and environmental components in different seasons and the second to evaluate the potential contamination after recent applications of pesticides and heavy rainfall intensities. For the first study, six sites were selected and sampled each three months, from September 2008 to September 2009. The surface water and river sediment were analyzed. The second study was conducted in the laboratory in erosion boxes filled with soil collected on the watershed. The rainfall was applied after the pesticide application directly on the soil surface. The runoff was collected and the concentration of soluble pesticides was analyzed. In the first study tebuconazole, metalaxyl, deltamethrin, chlorothalonil, glyphosate and its acid metabolite aminomethylphosphonic - AMPA were analyzed since these are the active ingredients present in the products used in the region. These active ingredients were not found within the detection limits of the used methodologies in any of the water and river sediment samples throughout the study period. However, the samples were collected in period without heavy rainfall. The Brazilian legislation does not define the maximum limit for the active ingredients studied, except for glyphosate, whose detection limit of the methodology was less than that established by national and international environmental laws and therefore allowed to conclude that there are no glyphosate contamination problems in the studied area. For metalaxyl, chlorothalonil, deltamethrin and tebuconazole, there are no national limits and also the detection limit of the methodology was above the maximum limit allowed by the European Union, and even not being detected in the water and sediment samples it is not possible to conclude about the no contamination by these pesticides. On the laboratory study with simulated rainfall where tebuconazole (24 mg each erosion box), metalaxyl (13.5 mg mg each erosion box), deltamethrin (1.2 mg mg each erosion box) and chlorothalonil (135 mg mg each erosion box) were analyzed it was observed a great potential for water contamination by surface runoff of these active ingredients as the concentrations were much higher than allowed by the European Union. These results indicate the need for rational use of these products as well as the use of soil conservation practices to avoid the runoff to reach the wayer bodies.

**Key words:** agriculture; pesticides; runoff; watershed; water quality.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa da rede de drenagem e delimitação da microbacia do rio Campestre, Colombo- Paraná. Fonte: Ribeiro (2009) .....	15
Figura 1.2. Mapa de uso do solo e representação dos pontos de coleta da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR.....	19
Figura 1.3. Mapa da área de preservação permanente (APP) e da área de vegetação nativa da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR. ....	19
Figura 2.1. (A) Preenchimento das caixas de erosão com areia fina. (B) Caixa de erosão preenchida com a camada de 2,5 cm de solo com uma densidade se $0,92 \text{ g cm}^3$ .....	35
Figura 2.2. Aplicação de agrotóxico na caixa de erosão.....	36
Figura 2.3. (A) Simulador de chuva programável. (B) Caixas de erosão com as calhas coletoras na declividade de 12%.....	37
Figura 2.4. Concentrações dos princípios ativos (P.A.) clorotalonil, metalaxil, tebuconazol e deltametrina em água, perdidos por escoamento superficial nas caixas de erosão sob chuva simulada nos primeiros 30 minutos e nos últimos 30 minutos, o qual as barras representam os desvios padrões. ....	40
Figura 2.5. Perda de principio ativo (P.A.) em mg sob chuva simulada nas caixas de erosão .	42
Figura 4.1. Estruturas química dos princípios ativos estudados .....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Área (ha e %) dos usos do solo em relação aos pontos de coleta na microbacia do rio Campestre, PR. Fonte: Ribeiro (2009) .....	17
Tabela 1.2. Área (ha e %) de vegetação nativa e demais usos de solo, dentro da APP, nos pontos de coleta da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR. Fonte: Ribeiro (2009).....	18
Tabela 1.3. Área (ha e %) por classes de declive nos pontos de coleta da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR. Fonte: Ribeiro (2009).....	20
Tabela 1.4. Características dos princípios ativos estudados. Fonte: University of Hertfordshire (2010).....	21
Tabela 1.5. Estimativa do comportamento dos agrotóxicos nos diferentes compartimentos obtidos pelo programa Level I Model.....	22
Tabela 1.6. Limite de quantificação (L.Q.) dos agrotóxicos analisados pelo método utilizado. ....	23
Tabela 1.7. Contaminação por agrotóxicos na água do rio Campestre, Colombo, PR, nos seis pontos e cinco datas de coleta.....	25
Tabela 1.8. Contaminação por agrotóxicos no sedimento do rio Campestre nos seis pontos de coletas e no solo de uma encosta em duas profundidades. ....	26
Tabela 1.9. Contaminação por agrotóxicos no sedimento e da água da encosta, sendo L.Q. – limite de quantificação e I.L.Q. – inferior ao limite de quantificação. ....	27
Tabela 2.1. Análise química e granulométrica de solo, na profundidade de 0-20 cm, da encosta situada à bacia hidrográfica do rio campestre, Colombo, Paraná. Fonte: Ramos (2009) .....	34
Tabela 2. 2. Agrotóxicos aplicados nas caixas de erosão e as quantidades aplicadas. ....	35
Tabela 2. 3. Recuperação e coeficiente de variação, avaliados através do método de extração de princípios ativos presente em amostras de água. ....	38
Tabela 2.4. Limite de quantificação dos agrotóxicos analisados pelo método utilizado.....	39
Tabela 2.5. Características dos princípios ativos estudados. Fonte: University of Hertfordshire (2010).....	40
Tabela 2.6. Quantidade de princípio ativo de clorotalonil, metalaxil, tebuconazol e deltametrina em escoamento superficial e a relação com a quantidade de agrotóxico aplicado. ....	43

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	8
REFERÊNCIAS.....	9
CAPÍTULO 1 - CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS E A RELAÇÃO COM O USO DO SOLO E COMPONENTES AMBIENTAIS NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAMPESTRE, COLOMBO, PR. ....	11
RESUMO.....	11
1.1. INTRODUÇÃO .....	12
1.2. MATERIAL E MÉTODOS .....	13
1.2.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MICROBACIA ESTUDADA .....	13
1.2.2. DESCRIÇÃO DOS PONTOS E DATAS DE COLETAS .....	14
1.2.3. DESCRIÇÃO DOS AGROTÓXICOS ANALISADOS.....	21
1.2.4. ANÁLISE DOS AGROTÓXICOS.....	22
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
1.4. CONCLUSÃO .....	27
1.5. REFERÊNCIAS.....	27
CAPÍTULO 2 – PERDA DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL SOB CHUVA SIMULADA. ....	32
RESUMO.....	32
2.1. INTRODUÇÃO .....	33
2.2. MATERIAL E MÉTODOS .....	33
2.2.1 PREPARAÇÃO DAS CAIXAS DE EROSIÃO.....	33
2.2.2 APLICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS.....	35
2.2.3 SIMULAÇÃO DA CHUVA.....	36
2.2.4 ANÁLISE DOS AGROTÓXICOS.....	37
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
2.3.1 CONCENTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS NO ESCOAMENTO SUPERFICIAL NA ÁGUA.....	39
2.3.2 QUANTIDADE DE AGROTÓXICO PERDIDO NO ESCOAMENTO SUPERFICIAL .....	41
2.4. CONCLUSÃO .....	43
2.5. REFERÊNCIAS.....	44
3. CONCLUSÃO GERAL.....	46
4. ANEXOS .....	47

## INTRODUÇÃO GERAL

No Brasil, desde o início da década de 50, há uma crescente demanda pelo uso de agrotóxicos, impulsionado pelo aumento da produção agrícola. Tornando o Brasil nas últimas décadas o quarto maior consumidor de agrotóxicos do mundo e o oitavo consumidor por área de cultivo (ANVISA, 2006). A intensificação do uso de agrotóxicos e a não utilização de práticas conservacionistas comprometem a qualidade do solo e das águas superficiais e subterrâneas acarretando sérios impactos ao meio ambiente e a saúde humana. Os agrotóxicos são substâncias potencialmente tóxicas aos seres vivos, podendo causar em homens e animais efeitos no sistema nervoso central e periférico, ter ação imunodepressora, causar câncer, entre outros efeitos (Caldas & Souza, 2000).

Os padrões de qualidade da água são baseados em um conjunto de parâmetros e respectivos limites estabelecidos com base em critérios científicos que avaliam o risco para o ambiente e a saúde humana e animal. Desta forma, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº. 357 de 2005 estabelece os limites máximos permitidos de poluentes em águas superficiais, considerando o enquadramento dos cursos de água e seus diferentes usos (Brasil, 2005). A Resolução CONAMA nº. 396 de 2008 (Brasil, 2008) e a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo (CETESB, 2001) estabelecem valores limites de poluentes para água subterrânea. Já a resolução do Ministério da Saúde nº. 518 de 2004 determina os parâmetros de qualidade de água para o consumo humano (Brasil, 2004). No entanto, como nem todos os grupos de poluentes estão descritos em normativas brasileiras, busca-se respaldo em legislações internacionais, como por exemplo, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1995, a,b) e da União Européia (CEE, 1980).

O uso indiscriminado de insumos agrícolas bem como o uso e manejo do solo fora de sua aptidão agrícola, aliado à falta de consciência da população na proteção do solo e da água, aumentam a probabilidade de poluição ambiental (Rheinheimer et al., 2003). Ademais, fatores pedo-climáticos intrínsecos, como alta pluviometria, presença de solos rasos e arenosos e com declividade acentuada, podem potencializar a ação do homem na transferência de poluentes dos sistemas terrestres aos aquáticos (Spongberg & Martin-Hayden, 1997).

A microbacia hidrográfica do campestre está situada no município de Colombo, e inserida numa região produtora de olerícolas a qual abastece o mercado de Curitiba e dos municípios vizinhos. Nesta microbacia, o uso do solo em maior parte das áreas com

agricultura é conflitante em relação à aptidão agrícola das terras, principalmente devido à alta declividade e a pouca profundidade do solo (Soares et al., 2008). Há predomínio da produção convencional de olerícolas, tais como couve-flor, brócolis, repolho, chuchu, tomate, entre outras. O cultivo se dá com uso intensivo do solo e de insumos agrícolas, dentre eles os agrotóxicos, apresentando um elevado potencial para a contaminação dos rios e do lençol freático. A escolha dos princípios ativos a serem analisados foi determinada através de um levantamento realizado nas casas agropecuárias do município de Colombo, quanto aos agrotóxicos mais utilizados nas áreas de produção agrícola dentro da microbacia do rio Campestre. Dos produtos levantados foram escolhidos seis princípios ativos de acordo com a disponibilidade para a análise do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA-UFPR). Os princípios ativos analisados foram o tebuconazol, metalaxil, clorotalonil, deltametrina, glifosato e seu metabólito (ácido aminometilfosfônico - AMPA). Devido ao elevado custo das análises, o princípio ativo do glifosato e seu metabólito foram analisados apenas nas coletas de setembro de 2008 e junho de 2009. As análises foram realizadas pelo Centro de Pesquisas e Processamento de Alimentos (CEPPA-UFPR).

Este trabalho envolveu dois estudos, um com o objetivo de avaliar a contaminação por agrotóxicos das águas superficiais na microbacia do rio Campestre, Colombo – PR em relação ao uso do solo e de componentes ambientais em diferentes períodos sazonais e o outro com o objetivo de avaliar o potencial de contaminação em eventos de intensa precipitação com simulação de chuvas após recentes aplicações de agrotóxicos. Estes estudos complementam os de Ribeiro (2009) e Ramos (2009) desenvolvidos na mesma microbacia. Ribeiro (2009) avaliou a influência do uso do solo e de alguns componentes da paisagem na qualidade da água superficial determinando demanda biológica de oxigênio, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, nitrogênio Kjeldahl, amônio, nitrato, fósforo total, fósforo solúvel, fósforo particulado, turbidez, pH, temperatura, condutividade elétrica e sólidos totais. Ramos (2009) avaliou o potencial de perda de solo, água e nutrientes no escoamento superficial em encostas de produção de olerícolas sob chuva natural.

## REFERÊNCIAS

- ANVISA. **Resíduos de agrotóxicos em alimentos**. Revista Saúde Pública, 40: (2), 361-363, 2006.
- BRASIL – Ministério da Saúde. **Portaria do Ministério da Saúde n. 518 de 2004**. Diário Oficial da União de 26 de março de 2004. Brasília, 2004.

- BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº. 357**. Diário Oficial da União de 17/03/2005. Brasília, 2005.
- BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº. 396**. Diário Oficial da União de 30/04/2008. Brasília, 2008.
- CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista Saúde Pública**. São Paulo, 34: (5), 529-537, 2000.
- CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, Brasil, 2001.
- CEE - Comunidade Econômica Européia. Directiva 80/778/CEE relativa a qualidade de águas destinadas ao consumo humano. **Jornal Oficial da Comunidade Européia**, n.L299, 20p., 1980.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Water quality standards handbook. Government Institutes**. USA, 1995a.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Code of federal regulations 40. Pari 131 – Water quality standards**. Government Institutes. USA, 1995b.
- RAMOS, M. R. **Atributos físicos e perda de solo, água e nutrientes em encostas sob sistema de produção de hortaliças convencional e orgânico**. Dissertação de mestrado Universidade Federal do Paraná, 74p., 2009.
- RIBEIRO, K. H. **Qualidade da água superficial e a relação com o uso do solo e componentes ambientais na microbacia do rio Campestre, Colombo, PR**. Dissertação de mestrado Universidade Federal do Paraná, 37 p., 2009.
- RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVEZ, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R. Impacto das atividades agropecuárias na qualidade da água. **Ciência & Ambiente**, Santa Maria, 27: (2), 85-96, 2003.
- SOARES, M. G. J.; MELLEK, J. E.; ORRUTÉA, A. G.; KUMMER, L.; NUNES, T.; BARROS, Y. J.; ANDRETTA, R.; FAVARETTO, N.; SOUZA, L. C.P. Potencial de uso agrícola e fragilidade ambiental da microbacia do rio Campestre, Colombo – PR. **Scientia Agrária**, 9, 587-596, 2008.
- SPONGBERG, A.; MARTIN-HAYDEN, J. M. Pesticide stratification in an engineered wetland delta. **Environmental Science and Technology**, Washington, 31: (11), 3161-3165, 1997.

## **CAPÍTULO 1 - CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS E A RELAÇÃO COM O USO DO SOLO E COMPONENTES AMBIENTAIS NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAMPESTRE, COLOMBO, PR.**

### **Resumo**

O uso demasiado de agrotóxicos visando aumento de produção agrícola implica no risco iminente a saúde humana e geram graves impactos em solos, águas superficiais e subterrâneas. O presente trabalho foi realizado na microbacia do rio Campestre localizado no município de Colombo, região metropolitana de Curitiba e teve como principal objetivo avaliar a contaminação da água por agrotóxicos, na microbacia em relação ao uso do solo e de componentes ambientais em diferentes períodos sazonais. Foram coletadas amostras de água superficial e de sedimento do leito do rio em seis pontos da microbacia no período de setembro de 2008 a setembro de 2009, sendo estas realizadas a cada três meses. Os agrotóxicos avaliados são os mais utilizados na região e cujos princípios ativos são tebuconazol, metalaxil, deltametrina, clorotalonil, glifosato e seu metabólito ácido aminometilfosfônico - AMPA. As análises de água do rio, dos quatro primeiros princípios ativos citados anteriormente, foram realizadas através de cromatografia gasosa e do glifosato e AMPA em cromatografia líquida. Embora a região estudada apresentasse um elevado potencial de contaminação por agrotóxicos na microbacia, os princípios ativos não foram detectados dentro dos limites de quantificação, em todas as amostras de água e sedimento. Apenas nas amostras de solo foram detectados a presença de metabólitos de glifosato. A legislação brasileira não estabelece os limites máximos permissíveis na água para os princípios ativos metalaxil, clorotalonil, deltametrina e tebuconazol, no entanto, o limite de quantificação da metodologia foi superior aos limites máximos permitidos pela União Européia, e portanto, apesar da não detecção dos agrotóxicos nas amostras coletadas, não é possível concluir sobre a não contaminação destes na microbacia. Para o glifosato, o limite de quantificação da metodologia foi inferior ao estabelecido pelas legislações nacionais e internacionais e, portanto o fato de não ser observado em amostras de água e sedimento, permite concluir que a microbacia estudada não apresenta problemas de contaminação com este agrotóxico.

**Palavra chave:** princípios ativos metalaxil, clorotalonil, deltametrina, tebuconazol e glifosato; pesticidas; água superficial; bacia hidrográfica.

## 1.1. INTRODUÇÃO

O impacto que atividades antrópicas causam ao meio ambiente pode ser avaliado através do diagnóstico da qualidade das águas superficiais. Neste sentido, a avaliação da qualidade da água ao nível de microbacia hidrográfica, de parâmetros como carga de sedimentos, matéria orgânica, patógenos, metais pesados, fósforo, nitrogênio e agrotóxicos auxiliam a elaboração de estratégias adequadas de uso e manejo do solo e das culturas (Bortoluzzi et al., 2006; Rheinheimer et al., 2003).

As atividades de origem agrícola oferecem riscos à qualidade das águas superficiais e subterrâneas sendo os agrotóxicos responsáveis principalmente pela forma de poluição difusa, onde o transporte destes poluentes do solo para a água pode ocorrer por lixiviação e por escoamento superficial (Pierzynski et al., 2000). Os agrotóxicos podem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana e animal dependendo da toxicidade do grupo químico (Gomes et al., 2002), tempo de exposição, quantidade aplicada, e da persistência (tempo de meia-vida, ou seja, o tempo necessário para que a concentração do composto diminua 50%).

A disponibilidade e, conseqüentemente, o transporte de agroquímicos no solo são governados principalmente pelos processos de adsorção, transformação e absorção radicular das moléculas, aliados às condições ambientais (pluviosidade, temperatura, etc.). Moléculas altamente adsorvidas aos colóides do solo, assim como moléculas que são mineralizadas rapidamente, tendem a apresentar um baixo potencial de lixiviação e conseqüentemente um alto potencial de transporte via escoamento superficial. De forma geral, os principais fatores determinantes da lixiviação de agroquímicos no solo são a solubilidade da molécula em água, a textura e a estrutura do solo (Lavorenti et al., 2003; Filizola et al., 2002; Pierzynski et al., 2000; FAO, 1996; Beitz et al., 1994).

Estudos com contaminação das águas por agrotóxicos em microbacias agrícolas com uso intensivo do solo têm demonstrando problemas de contaminação, apontando a necessidade de um planejamento adequado do uso e manejo do solo e das culturas com vistas à qualidade da água (Silva et al., 2009; Bortoluzzi et al., 2006; Rawn et al., 2001; Llassera & Bernal-González, 2001; Leu et al., 2005). A remoção da mata ciliar e o manejo inadequado do solo e das culturas, mesmo em áreas aptas para o uso agrícola, potencializam o transporte de agrotóxicos do solo para os corpos de água, em decorrência do escoamento superficial gerado pela ação da chuva ou da irrigação da cultura eventualmente ali existente.

Para garantir a proteção ambiental é necessário manter, no mínimo, os parâmetros de qualidade de água dentro de limites preestabelecidos. O Brasil tem como alicerce a resolução nº. 357 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil, 2005) e a portaria nº. 518 do Ministério da Saúde (Brasil, 2004), as quais dispõem sobre os limites máximos permissíveis. Quando da não existência de informações referentes aos grupos químicos de poluentes em água, busca-se valores limitantes em legislações internacionais como, por exemplo, os da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1995, a,b) e da União Européia (CEE, 1980).

O município de Colombo, local do estudo, é um dos principais produtores de olerícolas do Paraná, correspondendo a 36% da produção estadual (Almeida, 2003). Na microbacia de estudo há predomínio da produção convencional e uso intensivo do solo e de insumos industriais, apresentando um elevado potencial para a contaminação dos rios e do lençol freático (Almeida, 2003).

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a qualidade da água e do solo por agrotóxicos, na microbacia do rio Campestre, município de Colombo, em relação ao uso do solo e de componentes ambientais em diferentes períodos sazonais. Os agrotóxicos analisados são os mais utilizados na região, cujos princípios ativos são tebuconazol, metalaxil, clorotalonil, deltametrina e glifosato.

## **1.2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **1.2.1 Localização e caracterização da microbacia estudada**

O trabalho foi realizado no município de Colombo, localizado na região metropolitana de Curitiba, na microbacia do rio Campestre, o qual se encontra inserido na bacia do rio Capivari. O clima é classificado como subtropical úmido mesotérmico (cfb) pelo sistema de classificação climática de Köppen (IAPAR, 1978) e caracteriza-se por um clima temperado, com verões frescos e com estação de seca definida. O município é constituído por uma importante área de manancial de superfície e também pelo aquífero subterrâneo Karst, ambos considerados estratégicos para o abastecimento público da população da região metropolitana de Curitiba e, portanto, a contaminação destas águas pode comprometer sua utilização (Almeida, 2003). A geologia da área é constituída por filitos, diques de diabásio e quartzitos (Mineropar, 1997). A vegetação nativa da região é a floresta ombrófila mista, caracterizada pela presença de *Araucária angustifolia*, entre outras espécies (IBGE, 1992).

De acordo com o mapa de solos na escala 1:600.000 (EMBRAPA, 2006) a área de estudo é formada por três unidades de mapeamento com presença de CAMBISSOLO Húmico e Háplico, NEOSSOLO Litólico e LATOSSOLO Vermelho. Através de observações a campo e da análise de paisagem, definiu-se a área de estudo como sendo uma associação de CAMBISSOLOS e NEOSSOLOS (Soares et al., 2008). Ramos (2009) classificou conforme EMBRAPA (2006) os solos das três encostas da sua área de estudo, pertencentes a microbacia do rio campestre, como sendo CAMBISSOLO Háplico Ta distrófico típico com textura média e argilosa.

Os dados de precipitação foram obtidos através da estação meteorológica localizada no município de Colombo nas seguintes coordenadas geográficas, latitude de "25° 17' 15" e longitude de "49° 13' 50", fornecidos pela SUDERHSA (Informação pessoal, 2009). A média histórica de precipitação no período de 1987 a 2008 foi de 1473 mm. A precipitação no ano de 2008 foi de 1264 mm e no ano de 2009 foi de 1595 mm.

### **1.2.2. Descrição dos pontos e datas de coletas**

As coletas de água superficial da microbacia em estudo foram realizadas no período de setembro de 2008 a setembro de 2009, sendo feita a cada três meses. Em 9 de setembro de 2008 (cultivo de verão) e 3 de junho de 2009 (cultivo de inverno) foram coletadas amostras de água superficial, de sedimento no leito do rio e solo nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm na encosta sob cultivo convencional utilizada no estudo de Ramos (2009). Na coleta de 15 de dezembro de 2008 coletou-se amostras de água superficial do rio e também amostras de água e sedimento proveniente do escoamento superficial da encosta de cultivo convencional utilizada no estudo de Ramos (2009). O escoamento foi coletado através da Roda de Coshocton e representa a perda de água e solo dos últimos 3 meses, ou seja de setembro a dezembro de 2008. Na coleta de 15 de setembro de 2009 foram amostradas apenas água superficial de rio. Para a coleta de água foram utilizados frascos de polietileno cedidos pelo laboratório do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA - UFPR). As amostras foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo e levados imediatamente ao laboratório, onde ficou sob refrigeração até o momento da análise. Nenhuma das coletas foi realizada em dias de precipitação. A coleta do dia 9 de setembro de 2008 ocorreu dois dias após uma precipitação de 6 mm; a do dia 15 de dezembro de 2009, três dias após uma precipitação de 8,4 mm; a do dia 3 de março de 2009, 4 dias após uma precipitação de 4,2

mm; a do dia 3 de junho, 2 dias após uma chuva de 5,4 mm; a do dia 15 de setembro de 2009, um dia após uma precipitação de 13,6 mm.

Foram selecionados seis pontos de coleta para análise na microbacia do rio Campestre (Figura 1.1). Esses pontos foram os mesmos utilizados por Ribeiro (2009). Os pontos A1 e A2 utilizados por Ribeiro (2009) não foram avaliados neste trabalho a fim de se reduzir os custos de análises. Os pontos selecionados estão inseridos em sub-bacias, sendo a sub-bacia A, composta pelo ponto A. A sub-bacia B é composta pelos pontos de coleta B1, B2, B3 e B4, sendo que o ponto de coleta B4 representa toda a sub-bacia B e a sub-bacia C composta pelo ponto de coleta C que representa toda a microbacia do rio Campestre.

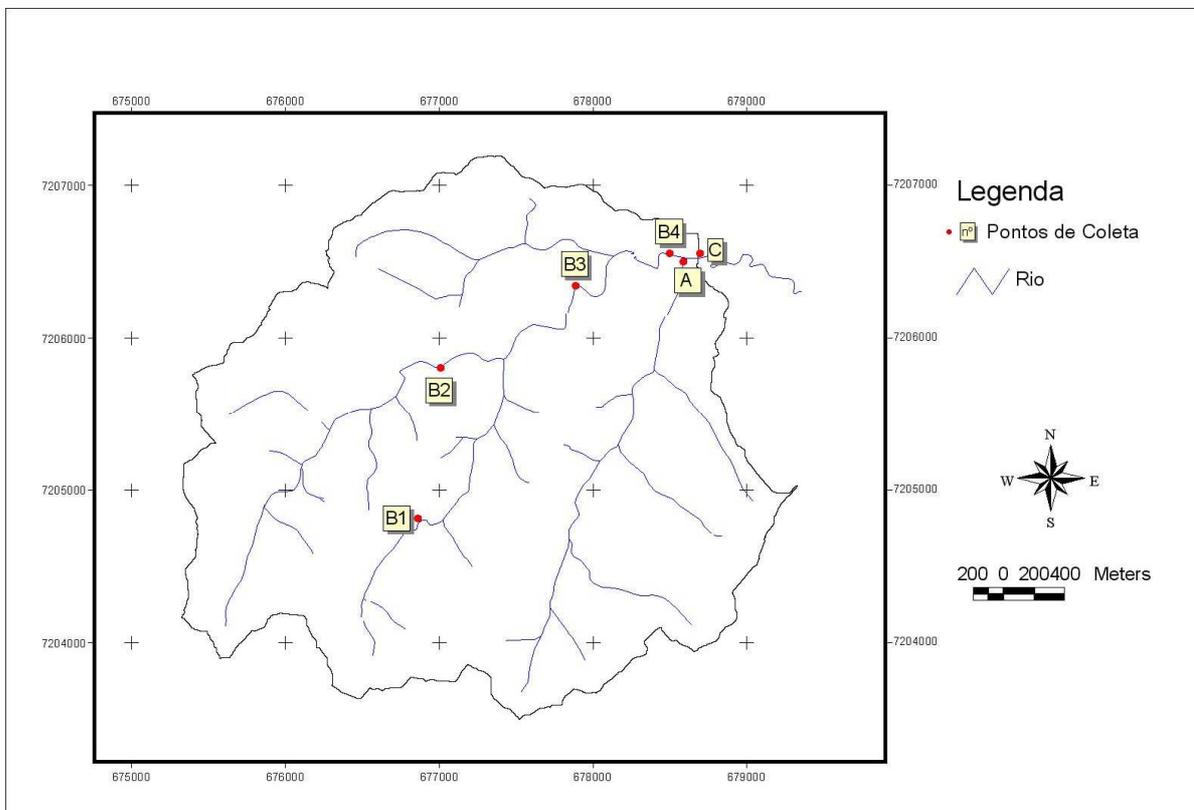


Figura 1.1. Mapa da rede de drenagem e delimitação da microbacia do rio Campestre, Colombo-Paraná. Fonte: Ribeiro (2009)

A microbacia estudada, sub-bacia C, possui 1010 ha (Tabela 1.1), sendo que destes 44% são cobertos com vegetação nativa (440 ha), caracterizada predominantemente por matas secundárias em diferentes estágios de regeneração. Além de vegetação nativa, a área de estudo possui 23% de reflorestamento (234 ha), composta basicamente por bracatinga e eucalipto. Apenas 19% (192 ha) da área são utilizadas para agricultura, com predomínio do cultivo de olerícolas. A área também contempla 14% de campos (138 ha) e 0,6% (3 ha) com

outros usos, agrupando pequenos vilarejos da comunidade rural de Campestre, pequenas áreas de banhado e solos expostos utilizados para a exploração de areia. A sub-bacia B é utilizada para agricultura em 24%, sendo apenas 41% de sua área composta de vegetação nativa e 23% de sua área sendo utilizada para reflorestamento. Na sub-bacia B o ponto de coleta B2 destaca-se por possuir o menor potencial de contaminação sendo apenas 5% de sua área utilizada para agricultura. O ponto de coleta B1 por outro lado possui o maior potencial de contaminação da sub-bacia B sendo 32% de sua área utilizada para agricultura. Já a sub-bacia A é a mais preservada, sendo utilizada para agricultura em apenas 8% de sua área e com 50% de vegetação nativa (Tabela 1.1.). Por ser menos utilizada para a agricultura e por possuir uma maior cobertura de vegetação natural, a sub-bacia A possui um menor potencial de contaminação quando comparada com a sub-bacia B. Além da área de vegetação natural a sub-bacia A possui 27% de sua área sendo utilizada para reflorestamento (Figura 1.2).

Tabela 1.1. Área (ha e %) dos usos do solo em relação aos pontos de coleta na microbacia do rio Campestre, PR. Fonte: Ribeiro (2009)

Pontos de coleta	Localização (UTM)		Uso do solo											
			Área		Vegetação nativa		Reflorestamento		Agricultura		Campo		Outro Uso	
			ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
A	678595,3	7206497,2	331	164	50	89	27	28	8	48	15	2	0,6	
B1	676865,9	7204811,5	99	42	42	4	4	32	32	21	21	1	1	
B2	677013,2	7205802,6	267	61	23	140	52	13	5	54	20	0	0	
B3	677893,9	7206343,0	515	225	44	82	16	118	23	87	17	2	0,4	
B4	678504,4	7206552,4	675	274	41	144	21	163	24	90	13	5	0,7	
C	678702,4	7206553,3	1010	440	44	234	23	192	19	138	14	6	0,6	
Sub-bacia A (pontos A)			331	164	50	89	27	28	8	48	15	2	0,6	
Sub-bacia B (pontos B1, B2, B3 e B4)			675	274	41	144	21	163	24	90	13	5	0,7	
Sub-bacia C (ponto C)			1010	440	44	234	23	192	19	138	14	6	0,6	

A Tabela 1.2 mostra os usos das áreas que deveriam ser cobertas com vegetação nativa respeitando as áreas de preservação permanente de acordo com a legislação brasileira. A sub-bacia A possui 6,4% da área de preservação permanente sendo utilizada inadequadamente com o cultivo agrícola. Desta forma a sub-bacia A é a sub-bacia com menor potencial de contaminação das águas do rio, já que possui 60% da sua área de preservação permanente sendo coberta com vegetação natural. Já a sub-bacia B possui um elevado potencial de contaminação das águas, pois 19% de sua área de preservação permanente é utilizada com agricultura e apenas 49% está coberta com vegetação nativa (Figura 1.3). Na sub-bacia B o ponto de coleta B2 possui um menor potencial de contaminação por possuir 67% da área de preservação permanente respeitando a legislação, ou seja, coberta com vegetação nativa. Por outro lado o ponto de coleta B1 possui um maior potencial de contaminação da sub-bacia B por possuir apenas 19% da área de preservação permanente em acordo com a legislação (Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Área (ha e %) de vegetação nativa e demais usos de solo, dentro da APP, nos pontos de coleta da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR. Fonte: Ribeiro (2009)

	Uso											
	Vegetação nativa		Reflorestamento		Agricultura		Campo		Outros		Total da APP	
	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
A	26,61	60,1	9,89	22,3	2,86	6,4	4,52	10,2	0,42	0,9	44,29	100
B1	1,74	19,5	0	0	3,73	41,9	3,43	38,6	0	0	8,9	100
B2	20,93	66,7	2,26	7,2	1,65	5,2	6,54	20,9	0	0	31,38	100
B3	35,28	55	4,23	6,6	11,87	18,5	12,73	19,9	0	0	64,12	100
B4	49,26	55,1	10,07	11,3	16,87	18,9	12,86	14,4	0,36	0,4	89,43	100
C	76,82	56,9	20,21	15	19,73	14,6	17,5	13	0,78	0,6	135,04	100
Sub-bacia												
A	26,61	60,1	9,89	22,3	2,86	6,4	4,52	10,2	0,42	0,9	44,29	100
Sub-bacia												
B	49,26	55,1	10,07	11,3	16,87	18,9	12,86	14,4	0,36	0,4	89,43	100
Sub-bacia												
C	76,82	56,9	20,21	15	19,73	14,6	17,5	13	0,78	0,6	135,04	100

A microbacia do rio Campestre (sub-bacia C) apresenta um elevado potencial de contaminação das águas considerando que 45% de sua área apresentam declividade entre 20 e 45%, sendo 36% desta área utilizada para agricultura. Aliado a isso 66% da área agrícola da microbacia está com declividade entre 13 e 45%, o que indica um grande potencial erosivo, caso não sejam adotadas práticas adequadas de conservação de solo. Declividades acima de

15-20% são inaptas ao uso intensivo do solo em sistemas de produção moto-mecanizados (Ramalho Filho, 1983) (Tabela 1.3).

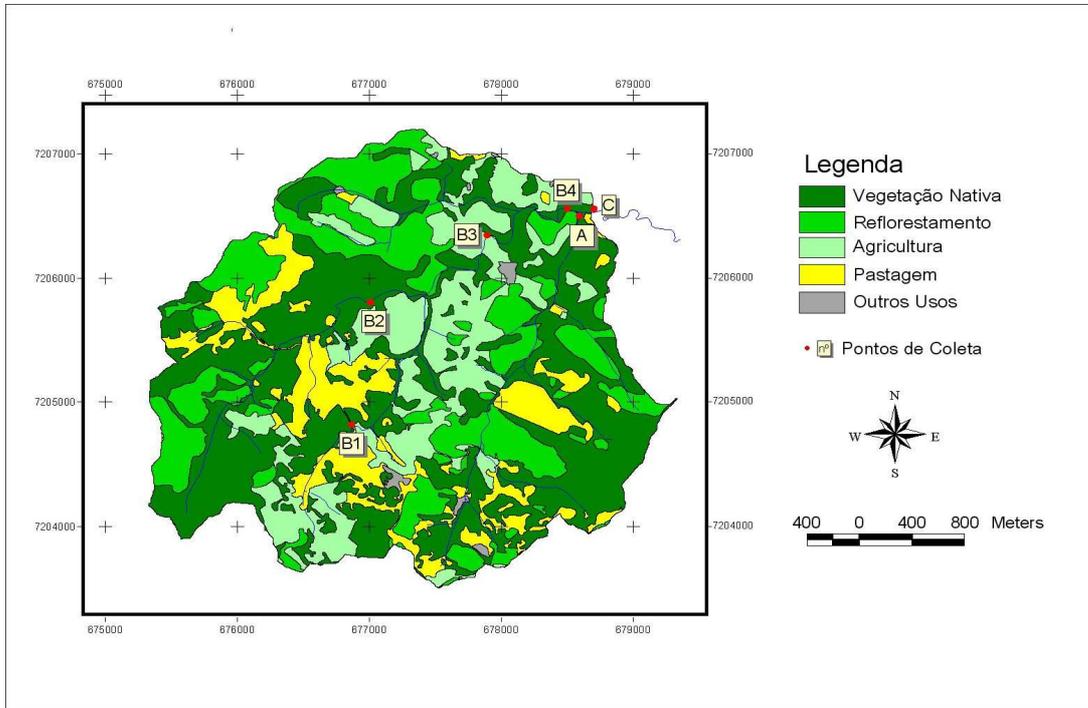


Figura 1.2. Mapa de uso do solo e representação dos pontos de coleta da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR. Fonte: Ribeiro (2009)

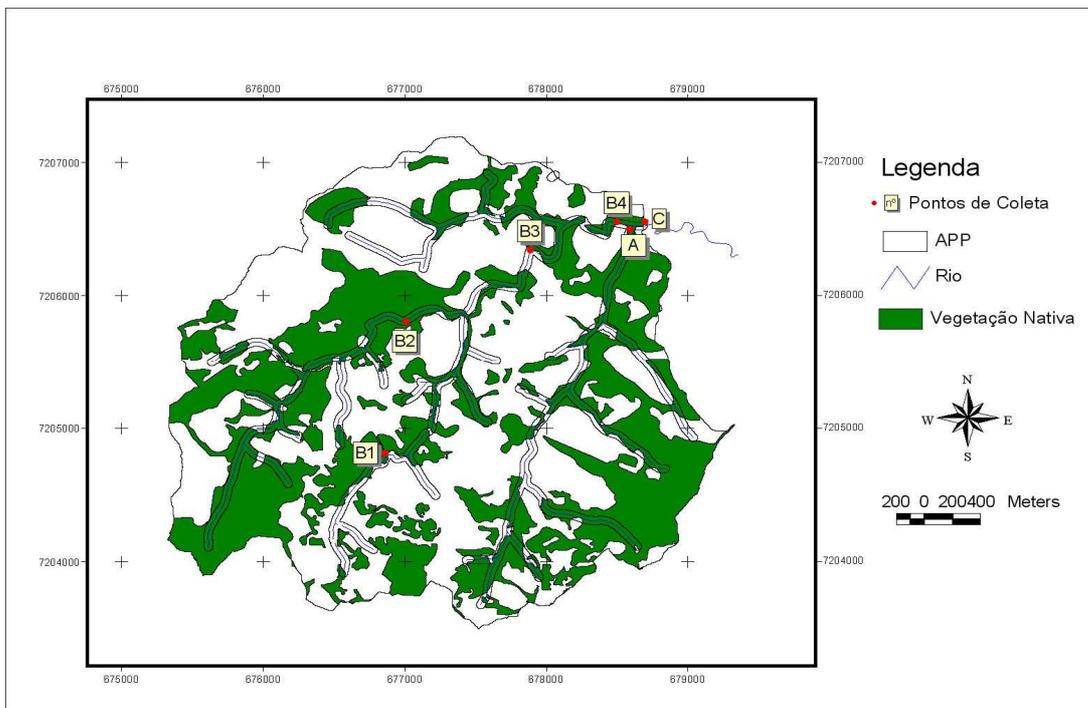


Figura 1.3. Mapa da área de preservação permanente (APP) e da área de vegetação nativa da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR. Fonte: Ribeiro (2009)

Tabela 1.3. Área (ha e %) por classes de declive nos pontos de coleta da microbacia do rio Campestre, Colombo, PR. Fonte: Ribeiro (2009)

Pontos	Classes de declive													
	0 - 3		3-8		8-13		13 - 20		20 - 45		45 - 75		>75	
	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
Agricultura	0,1	0,4	1,1	3,8	7,7	26,8	7,6	26,6	10,6	37	1,3	4,6	0,2	0,8
Total	0,5	0,2	6,6	2	36,3	11,0	68,2	20,6	164,3	49,6	43,1	13,0	12,1	3,7
Agricultura	0,1	0,2	4,2	13	7,4	23,2	10,5	32,8	8,8	27,7	0,9	2,8	0,1	0,3
Total	0,7	0,7	16,7	16,9	20,4	20,6	27,8	28,1	28,8	29,1	4,2	4,2	0,9	0,9
Agricultura	0,1	0,6	1,3	9,8	3,4	26,7	4,2	33,1	3,5	27,8	0,3	2	0	0,1
Total	0,8	0,3	10,2	3,8	36,3	13,6	59,9	22,4	123	46,1	30,2	11,3	6,8	2,5
Agricultura	0,5	0,4	9,9	8,3	25,2	21,3	39,6	33,4	39,7	33,5	3,1	2,6	0,5	0,5
Total	2,2	0,4	34,8	6,8	81,5	15,8	133,3	25,9	211,6	41,1	41,9	8,1	9,8	1,9
Agricultura	0,5	0,3	14,1	8,7	32,2	19,8	51	31,3	58	35,6	5,8	3,6	1,3	0,8
Total	2,5	0,4	43,5	6,4	104,1	15,4	170,4	25,2	284,4	42,1	56,6	8,4	14,1	2,1
Agricultura	0,6	0,3	15,2	7,9	40,4	21	58,9	30,5	68,8	35,7	7,2	3,7	1,6	0,8
Total	3,1	0,9	50,4	5	141	14,0	239,5	23,7	450	44,6	100,1	9,9	26,2	2,6
Sub-bacia A	0,1	0,4	1,1	3,8	7,7	26,8	7,6	26,6	10,6	37	1,3	4,6	0,2	0,8
Total	0,5	0,2	6,6	2	36,3	11,0	68,2	20,6	164,3	49,6	43,1	13,0	12,1	3,7
Sub-bacia B	0,5	0,3	14,1	8,7	32,2	19,8	51	31,3	58	35,6	5,8	3,6	1,3	0,8
Total	2,5	0,4	43,5	6,4	104,1	15,4	170,4	25,2	284,4	42,1	56,6	8,4	14,1	2,1
Sub-bacia C	0,6	0,3	15,2	7,9	40,4	21	58,9	30,5	68,8	35,7	7,2	3,7	1,6	0,8
Total	3,1	0,3	50,4	5	141	14,0	239,5	23,7	450	44,6	100,1	9,9	26,2	2,6

### 1.2.3. Descrição dos agrotóxicos analisados

Os parâmetros químicos dos agrotóxicos estudados mais importantes para seu comportamento no meio ambiente estão descritas na Tabela 1.4. Os agrotóxicos no meio ambiente são fortemente influenciados por suas propriedades físico-químicas. Dentre elas destaca-se a solubilidade em água, a pressão de vapor que representa a tendência de volatilização do agrotóxico e o coeficiente de adsorção na matéria orgânica do solo (Koc), o qual é determinado pelo coeficiente de partição (Kd) do contaminante entre solo-água corrigido pela matéria orgânica do solo (Gramatica & Guardo, 2001). O coeficiente de partição octanol-água (Kow) é outro importante coeficiente para a mobilidade dos agrotóxicos, sendo definido como a relação da concentração em equilíbrio de um contaminante orgânico na fase octanol em relação à concentração do contaminante na fase aquosa (Pierzynski et al., 2000), indicando a hidrofobicidade da molécula. O índice GUS criado por Gustafson é baseado inteiramente nas propriedades físicas dos agrotóxicos e determina seu potencial de lixiviação ao solo. Valores superiores a 2,8 indicam que o princípio ativo tem elevado potencial de lixiviação, enquanto que valores abaixo de 1,8 indicam que este composto não lixívia, desta forma podendo ser perdido apenas por escoamento superficial (Wilson, 1996).

Tabela 1.4. Características dos princípios ativos estudados. Fonte: University of Hertfordshire (2010).

	Parâmetros químicos dos agrotóxicos estudados				
	Tebuconazol	Metalaxil	Clorotalonil	Deltametrina	Glifosato
M (g mol <sup>-1</sup> )	307,82	279,33	265,9	505,2	168,07
S (mg L <sup>-1</sup> )	36	7100	0,81	0,0002	10500
P.V. (mPa)	0,0013	0,00075	0,076	0,0000124	0,0131
P.F. (°C)	105	67,9	256,1	101	189,5
Kow	5011,87	44,66	758,57	39810,71	0,001
Koc	769	500	850	10240000	21699
GUS	2,00	2,11	1,44	-3,35	-0,36

M – Massa molecular; S - Solubilidade em água; P.V. - Pressão de vapor; P.F. – Ponto de fusão; Kow - coeficiente de partição octanol-água; Koc - coeficiente de adsorção na matéria orgânica do solo; GUS - índice potencial de lixiviação.

Aplicando o programa Level I Model do Centro de Modelagem Ambiental e Química do Canadá (CEMC, 2008), o qual utiliza os seguintes parâmetros químicos dos agrotóxicos: massa molecular; solubilidade em água; pressão de vapor; ponto de fusão e coeficiente de

partição octanol-água, foi possível estimar o comportamento dos princípios ativos estudados nos diferentes compartimentos ambiente quando este se encontrar em equilíbrio (Tabela 1.5).

Tabela 1.5. Estimativa do comportamento dos agrotóxicos nos diferentes compartimentos obtidos pelo programa Level I Model.

	Tebuconazol	Metalaxil	Clorotalonil %	Deltametrina	Glifosato
Solo	80,1	3,80	39,7	73,6	$8,8 \cdot 10^{-5}$
Água	18	96,1	59,1	2,09	100
Sedimento	1,78	0,084	0,882	1,64	$1,97 \cdot 10^{-6}$
Sedimento suspenso	0,055	0,0026	0,0276	0,0511	$6,15 \cdot 10^{-8}$
Peixe	0,0047	0,0002	0,0022	0,0041	$5 \cdot 10^{-9}$

#### 1.2.4. Análise dos agrotóxicos

A extração de multirresíduos (tebuconazol, metalaxil, clorotalonil e deltametrina) das amostras de água superficial (rio e escoamento da encosta) foi realizada através de funis de decantação de dois litros, nos quais foram colocados o volume aferido da amostra junto com 60 mL de solvente, hexano/diclorometano grau analítico a 15%. A mistura foi agitada por três minutos e deixada decantar por 10 minutos. Após a decantação, escoou-se a água do solvente utilizando um funil separador. A água escoada foi novamente colocada no funil separador com mais 60 mL de solvente hexano/diclorometano 15% e novamente agitado por 3 minutos e deixando decantar por mais 10 minutos para separar novamente o solvente da água. Desta forma o processo foi repetido por três vezes. Após a separação, os 180 mL de solventes resultante das três extrações era seco no vaporizador e posteriormente avolumado para um 1 mL e injetado no cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massa (APHA, 1995), indicando as concentrações dos princípios ativos presentes nas amostras provindas do rio.

Para análise dos princípios tebuconazol, metalaxil, clorotalonil e deltametrina nos sedimentos e no solo foi utilizado 30 gramas de amostra onde adicionou-se 20 mL do solvente acetato de etila grau analítico e agitado-se por seis horas. O solvente na seqüência foi separado da amostra seco, avolumado para 1 mL e injetado ao cromatógrafo (Peres et al, 2002).

A análise do glifosato e seu metabólito nas amostras de água se deu através da acidificação de 1000 mL da amostra a  $\text{pH } 2,0 \pm 0,4$  com HCl 6 M e, em seguida, filtrada através de papel de filtro de vidro antes da aplicação do coluna Chelex (Cowell et al., 1986).

Para a extração do glifosato em fase sólida foram pesados 20 g de amostras de solo ou sedimento previamente secas a 40 °C, trituradas e peneiradas e colocadas em frasco tipo Turrax. Neste momento as amostras foram fortificadas e adicionado 80 mL de solução 0,25M de NH<sub>4</sub>OH e 80 mL de solução 0,1M de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e extraído em shaker por 90 minutos. O extrato então foi centrifugado a 4000 - 5000 rpm por 20 minutos. O sobrenadante então foi transferido para um béquer de 250 ml e o pH reduzido a 2 adicionando-se HCl a 6N. Novamente o extrato foi centrifugados acertando os pesos com HCl 0,01 M e após a centrifugação transferido novamente para um béquer de 250 mL e levado a banho-maria a 80° C ± 0,5 até atingir um volume aproximado de 5 mL. Então era aplicado na coluna com resina AG® 50W-X2. A coluna cromatográfica utilizada é de 4 x 150 mm, Glyphosate (Pickering), com coluna guarda de 3 x 20 mm, Glyphosate (Pickering) com fluxo da fase móvel de 0,4mL min<sup>-1</sup> e temperatura de forno da coluna de 55° C e forno pós coluna de 38° C. O detector utilizado foi de Fluorescência com emissão de 430 nm e excitação de 340 nm. O volume de injeção do cromatógrafo foi de 50 µL. O tempo de retenção para o glifosato foi de 13,60 minutos e para o AMPA de 26,49 minutos (Spann, 1993).

Os limites de quantificação para os princípios ativos tebuconazol, metalaxil, clorotalonil encontram-se na tabela 1.6.

Tabela 1.6. Limite de quantificação (L.Q.) dos agrotóxicos analisados nas amostras de água, solo e sedimento da microbacia Campestre- Colombo, PR

L.Q.	Tebuconazol	Metalaxil	Clorotalonil	Deltametrina	Glifosato	AMPA
Água	1 µg L <sup>-1</sup>	5 µg L <sup>-1</sup>	5 µg L <sup>-1</sup>			
Solo e Sedimento	0,04 mg kg <sup>-1</sup>	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	0,1 mg kg <sup>-1</sup>			

### 1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os princípios ativos metalaxil, clorotalonil, deltametrina, tebuconazol, glifosato e AMPA não apresentaram valores superiores aos limites de detecção nas metodologias empregadas, em todas as amostras de água do rio Campestre durante todo o período de estudo (Tabela 1.7).

O limite de quantificação desses agrotóxicos pela metodologia empregada é de 1µg L<sup>-1</sup> para os multirresíduos e de 5 µg L<sup>-1</sup> para o glifosato e seu metabólito. Este limite para o glifosato é inferior ao estabelecido pelo CONAMA (Brasil, 2005) (65 µg L<sup>-1</sup>), e pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2004) (500 µg L<sup>-1</sup>). A Agência de Proteção Ambiental dos

Estados Unidos (USEPA, 2000) define  $700 \mu\text{g L}^{-1}$  como valor máximo do glifosato na água potável. Para os demais agrotóxicos, tanto a legislação brasileira como a americana não define valores máximos. No entanto, o limite de quantificação pela metodologia utilizada foi superior ao limite de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  estabelecido pela União Européia (CEE, 1980), independente do agrotóxico. Ainda de acordo com CEE (1980), a soma dos agrotóxicos nas águas superficiais não pode ultrapassar  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Como mencionado anteriormente, pelas características de solo, declividade e uso na microbacia, esperava-se encontrar agrotóxicos nas águas superficiais, porém isso não foi observado. Ribeiro (2009) ao analisar a contaminação da microbacia do rio Campestre nos mesmos pontos de coleta do presente trabalho, também observou um baixo potencial de contaminação por nutrientes, principalmente na sub-bacia A, a qual apresenta menor uso agrícola e maior presença de mata ciliar.

Um fator importante a se considerar é que as coletas não foram realizadas durante um evento de precipitação intensa. Desta forma, por se tratar de uma cabeceira de drenagem, as águas coletadas no leito do rio podem não representar a contaminação potencial durante um evento de chuva intensa. Por outro lado a água subsuperficial que abastece os rios da microbacia mostrou-se não apresentar valores de contaminação dentro dos limites estudados. Porém cabe salientar que se existia a presença destes compostos estes encontravam-se abaixo do limite de quantificação utilizado neste estudo.

Estudo realizado na região do mar mediterrâneo mostrou que a contaminação das águas com clorotalonil no rio Rhône na França e rio Pó na Itália estiveram abaixo de  $1 \text{ ng L}^{-1}$ . No mesmo estudo observou-se que a concentração de metalaxil nestes rios estiveram abaixo de  $2 \text{ ng L}^{-1}$  (Readman et al., 1997). Portanto, na microbacia do rio Campestre, os agrotóxicos podem estar presentes nas amostras analisadas, no entanto inferior ao limite de quantificação das metodologias aqui utilizadas que foi de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Analisando a contaminação das águas superficiais na microbacia hidrográfica em Agudo, RS, utilizadas na produção intensiva de fumo, constatou-se que as concentrações de alguns princípios ativos estiveram acima do limite permitido pela União Européia que é de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , porém as quantidades não ultrapassaram  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  (Bortoluzzi et al., 2006).

Tabela 1.7. Contaminação por agrotóxicos na água do rio Campestre, Colombo, PR, nos seis pontos e cinco datas de coleta.

Coletas		Princípios Ativos					
Data	Pontos	Tebuconazol <sup>1</sup>	Metalaxil <sup>1</sup>	Clorotalonil <sup>1</sup>	Deltametrina <sup>1</sup>	Glifosato <sup>2</sup>	AMPA <sup>2</sup>
Set/2008	A	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
Dez/2008 <sup>3</sup>	B 1	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
Mar/2009 <sup>3</sup>	B2	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
Jun/2009	B3	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
Set/2009 <sup>3</sup>	B4	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
	C	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.

Nota: <sup>1</sup>Limite de quantificação de 1 µg L<sup>-1</sup>; <sup>2</sup>Limite de quantificação de 5 µg L<sup>-1</sup>; <sup>3</sup>Datas em que não foram realizadas análises de glifosato e AMPA; e I.L.Q. - Inferior ao limite de quantificação.

No sedimento do fundo do rio também não foram encontrados valores acima do limite de detecção (Tabela 1.8), porém neste caso os limites foram de 0,04 mg kg<sup>-1</sup> para tebuconazol, metalaxil, clorotalonil e deltametrina e de 0,1 mg kg<sup>-1</sup> para o glifosato e seu metabólito (AMPA).

Na amostra de solo da encosta na profundidade de 0 a 10 cm no período de setembro de 2008 e 2009 e também na profundidade de 10 a 20 em setembro de 2009 foram encontrados os metabólitos de glifosato conforme Tabela 1.8. Os demais princípios ativos não foram detectados nos limites acima referidos. O glifosato é um ácido moderadamente persistente no solo, com meia vida estimada de 47 dias, podendo variar a campo de 1 a 174 dias, dependendo da fração mineral, do teor de argila, do teor de fósforo, do teor de matéria orgânica e da atividade microbiana (Silva et al., 2003). Este princípio ativo é fortemente adsorvido na maioria dos solos, mesmo aqueles com baixo teor de matéria orgânica e argila (Exttoxnet, 1996a) dessa forma não lixívia e tem alto potencial de perda por escoamento superficial (Tabela 1.5). A elevada adsorção e persistência ao solo do glifosato permitiram que seu metabólito ainda estivesse presente no solo, porém não foi evidenciada a presença de glifosato acima dos limites de detecção em nenhuma amostra de solo, sedimento ou água. Estimativa realizada por Cabrera et al. (2008) mostrou que o glifosato, por apresentar alta solubilidade, tem elevado potencial de transporte dissolvido na água superficial e médio potencial de transporte associado ao sedimento.

O tebuconazol possui sua vida útil variando entre 40 e 170 dias. A sua degradação é influenciada pelo teor de carbono orgânico no solo, sendo que altos teores de C orgânico contribui para a maior adsorção diminuindo assim a degradação deste fungicida (Berenzen et al., 2005). Os teores médios de carbono orgânico nas áreas agrícolas são de aproximadamente de 30 g kg<sup>-1</sup> (Ramos, 2009) e, portanto, esses elevados valores de matéria orgânica indicam

uma lenta degradação do tebuconazol. Por outro lado, o tebuconazol tende a se degradar mais rapidamente em solos sob cobertura vegetal, pois esta leva a uma maior diversidade de microorganismos do solo que favorecem a degradação das moléculas deste fungicida. A elevada capacidade de adsorção do tebuconazol no solo resulta na maior concentração deste principalmente na camada superior do solo (0-15 cm) (Bending et al., 2007), e, portanto com baixo potencial de contaminação nas camadas mais profundas do solo e nas águas subterrâneas (Komárek et al, 2009). O Tebuconazol foi detectado em riachos de cabeceira situada em região agrícola em torno de Braunschweig, na Baixa Saxônia, na Alemanha, numa concentração de 9,1 mg L<sup>-1</sup> (Berenzen et al., 2005).

A deltametrina é degradada no solo em um período de uma a duas semanas (Exttoxnet, 1996b), isso pode explicar o fato desse produto não ter sido encontrado no solo e na água do rio. No entanto não foi também observada no sedimento do fundo do rio, apesar da elevada capacidade de adsorção.

Tabela 1.8. Contaminação por agrotóxicos no sedimento do rio Campestre nos seis pontos de coletas e no solo de uma encosta em duas profundidades.

Coletas	Pontos	PRINCÍPIOS ATIVOS (mg kg <sup>-1</sup> )					
		Metalaxil <sup>1</sup>	Clorotalonil <sup>1</sup>	Deltametrina <sup>1</sup>	Tebuconazol <sup>1</sup>	Glifosato <sup>2</sup>	AMPA <sup>2</sup>
Set/2008	A	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
	B 1	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
	B2	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
Jun/2009	B3	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
	B4	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
Set/2008	C	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
	Solo 0-10	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	0,1
	Solo 10-20	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
Jun/2009	Solo 0-10	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	0,13
	Solo 10-20	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	0,12

Nota: <sup>1</sup> Limite de quantificação de 0,04 mg kg<sup>-1</sup>; <sup>2</sup> Limite de quantificação de 0,1 mg kg<sup>-1</sup> e I.L.Q. – inferior ao limite de quantificação.

Da mesma forma que para a amostra de água do rio e do sedimento, nas amostras de escoamento superficial na encosta da microbacia do rio Campestre não foi encontrado nenhum dos princípios ativos analisados acima do limite de quantificação (Tabela 1.9).

Tabela 1.9. Contaminação por agrotóxicos no sedimento e na água da encosta

		Princípio Ativo			
		Tebuconazol	Metalaxil	Clorotalonil	Deltametrina
Dez/2008	Água da encosta <sup>1</sup>	I.L.Q. <sup>3</sup>	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.
	Sedimento encosta <sup>2</sup>	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.	I.L.Q.

<sup>1</sup> Limite de quantificação de 0,1 µg L<sup>-1</sup>; <sup>2</sup> Limite de quantificação de 0,04 mg L<sup>-1</sup>; <sup>3</sup> I.L.Q. – inferior ao limite de quantificação

Princípios ativos com índice de GUS acima de 2,8 possuem elevado potencial de lixiviação, enquanto substâncias com índice de GUS abaixo de 1,8 não lixiviam (Wilson et al., 1996). Desta forma o metalaxil e o tebuconazol, por apresentarem este índice acima de 2, podem ser perdidos no ambiente através da lixiviação. O clorotalonil juntamente com a deltametrina e glifosato, por possuírem este índice abaixo de 1,44 não devem ser perdidos através da lixiviação (Tabela 1.4). O clorotalonil, deltametrina e glifosato também possuem elevados valores de adsorção a matéria orgânica, impedindo desta forma, perda por lixiviação.

#### 1.4. CONCLUSÃO

Não foram encontrados os princípios ativos tebuconazol, metalaxil, clorotalonil, deltametrina, glifosato e AMPA dentro dos limites de detecção das metodologias empregadas em nenhuma das amostras de água bem como de sedimento do rio Campestre, em todo o período de estudo, no entanto deve-se considerar que as coletas foram realizadas em período não coincidente com chuvas intensas.

A legislação brasileira não estabelece os limites máximos permissíveis na água para os princípios ativos metalaxil, clorotalonil, deltametrina e tebuconazol, no entanto o limite de quantificação da metodologia foi superior aos limites máximos permitidos pela União Européia, e, portanto não há possibilidade de demonstrar a contaminação da água conforme a legislação internacional. Para o glifosato o limite de quantificação da metodologia foi inferior ao estabelecido pelas legislações nacionais e internacionais e, portanto o fato de não ser observado em amostras de água e sedimento, permite concluir que a microbacia estudada não apresenta problemas de contaminação pelo glifosato.

#### 1.5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. de. **Mudanças Técnicas na Agricultura: Perspectivas da transição Agroambiental em Colombo-PR**. Tese (Doutorado em Agronomia), Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 258 p., 2003.

- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19ed. Washington: American Public Health Association, 1995.
- BEITZ, H.; SCHMIDT, H.; HERZEL, F. Ocurrence, toxicological and ecotoxicological significance of pesticides in groundwater and surface water. In: BÖRNER, H. **Pesticides in ground and surface water**. Springer-Verlag, Berlim, 1994.
- BENDING G. D.; RODRIGUEZ-CRUZ M. S.; LINCOLN D. S. Fungicide impacts on microbial communities in soils with contrasting management histories. **Chemosphere**. 69, 82–8, 2007.
- BERENZEN, N.; LENTZEN-GODDING, A.; PROBST, M.; SCHULZ, H.; SCHULZ, R.; LIESS, M. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. **Chemosphere**. 58: 683–91, 2005.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. dos S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, PB, 10 (4): 881-887, 2006.
- BRASIL - Ministério da Saúde. **Portaria MS nº. 518/2004**. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2004
- BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº. 357**. Diário Oficial da União de 18/03/2005. Brasília, 2005.
- CABRERA, L.; COSTA, F.; P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**. 31: (8), 1982-1986, 2008
- CEE. Directiva 80/778/CEE relativa a qualidade de águas destinadas ao consumo humano. **Jornal oficial da comunidade européia**. Bruxelas, 1980.
- CENTRE FOR ENVIRONMENTAL MODELLING AND CHEMISTRY. Disponível em: <<http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/welcome.html>> Acesso em 09 de junho de 2010.
- COWELL, J. E.; KUNSTMAN, J. L.; NORD, P. J.; STEINMETZ, J. R.; WILSON, G. R. Validation of an analytical residue method for analysis of glyphosate and metabolite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 34 (6): 955-960, 1986.
- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2006.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Water quality standards handbook**. Government Institutes. USA, 1995a.

- EPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Code of federal regulations 40. Part 131 – Water quality standards**. Government Institutes. USA, 1995b.
- EPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Ground Water & Drinking Water: Drinking Water Contaminants**. USA, 2000.
- Extension Toxicology Network. Pesticide information profiles: Glyphosate. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: < <http://extoxnet.orst.edu/pips/glyphosa.htm> > Acesso em 29 de abril de 2010a.
- Extension Toxicology Network. Pesticide information profiles: Delthamethrin. In: EXTOXNET. 1995. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 29 de abril de 2010b.
- FAO – Food Agriculture Organization. **Control of water pollution from agriculture**. GEMS/Water collaborating centre, Canadá centre for Inland waters, Burlington, paper n. 55, 1996.
- FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, 37 (5): 659-667, 2002.
- FUNDAÇÃO INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ-IAPAR. **Cartas climáticas básicas do estado do Paraná**. Londrina, 38p, 1978.
- GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; PESSOA, M. C. P. Y. Avaliação da vulnerabilidade natural do solo em áreas agrícolas: Subsídio à avaliação do risco de contaminação do lençol freático por agroquímicos. **Revista de Ecotoxicologia e Meio ambiente**. Curitiba, 12: 169-179, 2002.
- GRAMATICA, P.; GUARDO, A. D. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. **Chemosphere**. 47: 947–956, 2002.
- IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual técnico de vegetação brasileira**. Rio de Janeiro, 92p., 1992.
- KOMÁREK, M.; ČADKOVÁ, E.; CHRASTNÝ, V.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J. C. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. **Environment International**. 138-151, 2010.
- LAVORENTI, F.P.; REGITANO, J.B. **Comportamento de pesticidas em Solos**. Tópicos em Ciência do Solo-Fundamentos, 3, 2003.
- LLASERA, M. P. G.; BERNAL-GONZÁLEZ, M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of México: Determination by liquid chromatography. **Water Research**. 35 (8): 1933-1940, 2001.

- LEU, C.; SINGER, H.; MÜLLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P.; STAMM, C. Comparison of atrazine losses in three small headwater catchments. **Journal Environmental and Quality**. 34: 1873-1882, 2005.
- MINEROPAR. **Mapeamento Geológico** – Geotecnico nas folhas CONGE A100, A 103, A 093. Projeto Geotecnica – Região metropolitana de Curitiba. Curitiba, 1997.
- PERES, T.B. Métodos de extração de agrotóxicos de diversas matrizes, **Revista Arquivos do Instituto Biológico**. São Paulo, 2002.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and Environment Quality**. 2 ed. CRC press: Boca Raton, 429p., 2000.
- RAMALHO FILHO, A.; BEEK, K.J. Sistema de Avaliação da Aptidão Agrícola das Terras. Brasília. 3º ed. rev. Rio de Janeiro: EMBRAPA\_CNPS, 65p, 1983.
- RAMOS, M. R. **Atributos físicos e perda de solo, água e nutrientes em encostas sob sistema de produção de hortaliças convencional e orgânico**. Dissertação de mestrado Universidade Federal do Paraná, 74p., 2009.
- RAWN, D. F. K.; LOCKHART, W. L.; WILKINSON, P.; SAVOIE, D.A.; ROSENBERG, G. B.; MUIR, D. C. G. Historical contamination of Yukon lake sediments by PCBs and organochlorine pesticides: influence of local sources and watershed characteristics. **The Science of the Total Environment**. 280: 17-37, 2001.
- READMAN, J. W.; ALBANIS, T. A.; BARCELO, D.; GALASSI, J.: Fungicide contamination of mediterranean estuarine waters: results from a med pol pilot survey. **Marine Pollution Bulletin**. 34 (4): 259-263, 1997.
- RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R. Impacto das atividades agropecuárias na qualidade da água. **Ciência & Ambiente**. Santa Maria, 27 (2): 85-96, 2003.
- RIBEIRO, K. H. **Qualidade da água superficial e a relação com o uso do solo e componentes ambientais na microbacia do rio Campestre, Colombo, PR**. Dissertação de mestrado Universidade Federal do Paraná, 37p., 2009.
- SILVA, D. R. O. DA.; AVILA, L. A. DE.; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T. D.; OLIVEIRA, E. DE.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A.: Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**. 39: 2383-2389, 2009
- SILVA, M. D. DA; PERALBA, M. DO C. R.; MATTOS, M. L. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do Arroio Passo do Pilão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio ambiente**. Curitiba, 13: 19-28, 2003.
- SOARES, M. G. J.; MELLEK, J. E.; ORRUTÉA, A. G.; KUMMER, L.; NUNES, T.; BARROS, Y. J.; ANDRETTA, R.; FAVARETTO, N.; SOUZA, L. C.P. Potencial de

uso agrícola e fragilidade ambiental da microbacia do rio Campestre, Colombo – PR. **Scientia Agraria**. 9: 587-596, 2008.

SPANN K. P. The determination of glyphosate in soils with moderate to high clay content. Queensland: Department of Primar Industries, **Agricultural Chemistry**. Australia, 40 (1): 41-48, 1994.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Eletronic publishing at footprint: Description of fungicides and insecticides. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>> Acesso em 09 de junho de 2010.

WILSON, S.C.; DUARTE-DAVIDSON, R.; JONES, K.C. Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: 1. The potential for downward movement to groundwaters. **The Science of the Total Environment**. 45-57, 1996.

## **CAPÍTULO 2 – PERDA DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL SOB CHUVA SIMULADA.**

### **Resumo**

A crescente demanda por alimentos faz com que em escala comercial intensifique-se a produção agrícola, associada ao uso contínuo de agrotóxicos, resultando em impactos ambientais, entre eles a contaminação das águas. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de perda de agrotóxicos via escoamento superficial em condição de chuva simulada com precipitação de alta intensidade. O experimento foi realizado em laboratório utilizando caixas de erosão com 12% de declividade, preenchidas com solo coletado em uma encosta da microbacia. Duas amostras de escoamento superficial foram coletadas durante a primeira hora de chuva e analisadas quanto à concentração na forma solúvel dos princípios ativos tebuconazol, metalaxil, deltametrina e clorotalonil por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. A quantidade perdida dos princípios ativos em relação ao total destes aplicados foi muito pequena (menor que 1%). Dentre os princípios ativos analisados, o tebuconazol apresentou a maior perda, seguida da deltametrina, metalaxil e por último o clorotalonil. No entanto, os resultados mostraram que estes possuem elevado potencial de contaminação de águas superficiais, uma vez que as concentrações no escoamento estiveram muito acima do limite estabelecido pela União Européia, indicando a necessidade do uso racional destes agrotóxicos e da utilização de mecanismos de controle na perda de água superficial.

**Palavras chave:** princípios ativos tebuconazol, metalaxil, deltametrina e clorotalonil; chuva simulada; escoamento superficial; qualidade da água.

## **2.1. INTRODUÇÃO**

A problemática ambiental sobre a poluição dos solos e dos recursos hídricos tem levado à crescente preocupação mundial pela qualidade de água de consumo humano. O risco iminente dos princípios ativos dos agrotóxicos comerciais, utilizados em produções agrícolas gera sérios danos à saúde humana e animal. Os agrotóxicos assumem caráter destacado como contaminante pelo seu uso demasiado bem como, inadequadas aplicações, ocasionando sérios danos aos recursos hídricos (Fernandes Neto & Sarcinelli, 2009).

A vulnerabilidade de contaminação dos recursos hídricos por poluentes pode ser baseada em três fatores. O primeiro é a característica química do agrotóxico, que em função da maior ou menor solubilidade e adsorção ao solo, determina as vias de transporte, ou seja, um potencial maior ou menor de perda por escoamento superficial ou por lixiviação. O segundo fator refere-se à condição pedo-climática (precipitação, relevo, textura, matéria orgânica e mineralogia) e o terceiro fator refere-se ao uso e manejo do solo.

Em áreas agrícolas, os agrotóxicos podem alcançar os ambientes aquáticos através da contaminação direta nos corpos d'água (poluição pontual), por exemplo lavagem de embalagens de defensivos agrícolas em leito de rio. E, contaminação indireta em áreas onde ocorreram aplicações de agrotóxicos, que por meio de precipitação pode vir a atingir corpos d'águas através de escoamento superficial e lixiviação (poluição difusa). As moléculas de agrotóxicos podem ser transportadas na forma particulada, ou seja, adsorvidas às partículas do solo erodido ou em solução no escoamento ou percolação (Gan et al., 2005; Rice et al., 2007).

No estudo anterior onde se avaliou a contaminação de agrotóxicos no rio Campestre (capítulo 1), não foi detectado os princípios ativos nas amostras de água e sedimento. No entanto, uma das hipóteses é que estes poderiam estar presentes em eventos de elevada precipitação. Neste sentido, este estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar o potencial máximo de perda destes agrotóxicos via escoamento superficial em condição de chuva simulada com precipitação de alta intensidade logo após a aplicação de agrotóxicos na superfície do solo.

## **2.2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.2.1 Preparação das caixas de erosão**

O experimento foi conduzido em laboratório no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná, em caixas de erosão, no período de dezembro de 2009 a maio de 2010.

O solo utilizado no experimento foi coletado na microbacia do rio Campestre, Colombo, PR, em uma encosta com cultivo de olerícolas sob sistema de cultivo convencional, mesmo local do trabalho de Ramos (2009). Retirou-se o horizonte superficial do solo, numa profundidade de 0-5 cm. O solo coletado foi peneirado em malha de 5 mm e seco ao ar. As características físico-químicas deste solo encontram-se na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Análise química e granulométrica de solo, na profundidade de 0-20 cm, da encosta situada à bacia hidrográfica do rio campestre, Colombo, Paraná. Fonte: Ramos (2009)

pH	Al	H + Al	Ca	Mg	K	P	C	CTC	argila	silte	areia
SMP		cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>				mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>		
5,4	1,1	7,8	4,2	1,2	0,8	136,5	30,5	14,0	280	370	350

As caixas de erosão utilizadas no experimento possuíam dimensão de 30 cm de largura, 40 cm de comprimento e 10 cm de altura, com os fundos perfurados para permitir o escoamento da água infiltrada. As caixas foram preenchidas com 7,5 cm de areia fina lavada previamente com ácido clorídrico a 3% de concentração, sendo posteriormente lavada com água deionizada e seca ao ar para eliminar qualquer contaminante presente na areia (Figura 2.1 A). Os 2,5 cm superficiais da caixa foram então preenchidos com o solo da encosta anteriormente mencionado, utilizando-se a densidade de 0,92 g cm<sup>-3</sup> (Ramos, 2009) (Figura 2.1 B). Foram utilizadas seis caixas para cada produto comercial contendo os princípios ativos estudados (três produtos), totalizando 18 caixas de erosão.



Figura 2.1. (A) Preenchimento das caixas de erosão com areia fina. (B) Caixa de erosão preenchida com a camada de 2,5 cm de solo com uma densidade se  $0,92 \text{ g cm}^3$ .

### 2.2.2 Aplicação dos agrotóxicos

Para a aplicação dos princípios ativos nas caixas de erosão foram utilizados produtos comerciais disponíveis no mercado. Desta forma para o princípio ativo tebuconazol foi empregado o produto comercial Folicur<sup>®</sup> 200 EC da Bayer, o qual possui 200 g de tebuconazol por cada 1000 mL do produto. Seguiu-se a recomendação deste, para a cultura de beterraba, sendo 1L de produto comercial por hectare. Então foram aplicados 0,12 mL de produto comercial por caixa de erosão. Em cada caixa de erosão do tratamento tebuconazol foi aplicado 24 mg do princípio ativo (Tabela 2.2).

Para os princípios ativos clorotalonil e metalaxil foi utilizado o produto comercial Folia Gold<sup>®</sup> da Syngenta. Para este produto foi utilizada a dose recomendada pelo fabricante para a cultura de tomate, sendo recomendado  $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$ . Com isso foi aplicado 200 mg de produto comercial por caixa de erosão (Tabela 2.2).

Na avaliação da deltametrina foi utilizado o produto comercial K-Othrine<sup>®</sup> SC 25, da empresa Bayer cuja composição informada pelo fabricante é de 25 mg de deltametrina para cada 1000 mL de produto comercial. A quantidade de produto utilizado foi de acordo com o indicado na bula para insetos rasteiros, ou seja, 8 mL de produto para cada litro de calda preparada, aplicando-se 500 litros de calda por hectare. Logo, foram aplicados 0,048 mL de produto comercial para cada caixa de erosão. Desta forma cada caixa de erosão do tratamento com deltametrina recebeu 1,2 mg do princípio ativo (Tabela 2.2).

Tabela 2. 2. Agrotóxicos aplicados nas caixas de erosão e as quantidades aplicadas.

	Tebuconazol	Metalaxil	Clorotalonil	Deltametrina
Produto comercial (P. C.)	Folicur <sup>®</sup> 200 EC	Folio Gold <sup>®</sup>	Folio Gold <sup>®</sup>	K-Othrine <sup>®</sup> SC 25
Concentração	200 g L <sup>-1</sup>	67,5 g kg <sup>-1</sup>	675 g kg <sup>-1</sup>	25 g L <sup>-1</sup>
P.C. aplicado	0,12 mL	200 mg	200 mg	0,048 mL
Princípio ativo aplicado	24 mg	13,5 mg	135 mg	1,2 mg

A aplicação de todos os produtos foi realizada com 100 mL de água deionizada, respeitando as recomendações por hectare (a campo) e utilizando um frasco spray para uma melhor distribuição do produto e uniformidade de umidade na caixa de erosão (Figura 2.2). A simulação da chuva foi realizada 12 horas após a aplicação do agrotóxico.



Figura 2.2. Aplicação de agrotóxico na caixa de erosão.

### 2.2.3 Simulação da chuva

As caixas de erosão foram circundadas com placa galvanizada de 5 cm de altura, as quais possuíam em sua parte inferior um funil com o propósito de coletar a água escoada da parcela, armazenando em baldes previamente limpos.

Para simular a chuva utilizou-se um simulador de chuva programável, com água deionizada, equipado com um bico Veejet 80-100 (Figura 2.3 A). O simulador ficou a 2,4 m da superfície do solo. As caixas de erosão foram inclinadas em 12%, simulando a declividade da encosta da microbacia do rio Campestre (Ramos, 2009) (Figura 2.3 B). Antes de se iniciar o experimento foi simulada uma chuva de  $20 \text{ mm h}^{-1}$  por 10 minutos, a fim de se obter uma maior uniformidade de umidade nas parcelas. Em seguida ocorreu a simulação por 60 minutos, com intensidade média de  $60 \text{ mm h}^{-1}$ , sendo feita duas coletas de água escoada. A primeira aos 30 minutos iniciais e a segunda nos últimos 30 minutos sendo anotados os volumes de escoamento superficial. Essas amostras foram mantidas sob refrigeração até que fossem encaminhadas para as análises.



Figura 2.3. (A) Simulador de chuva programável. (B) Caixas de erosão com as calhas coletoras na declividade de 12%.

#### 2.2.4 Análise dos agrotóxicos

As amostras de escoamento superficial contendo os princípios ativos avaliados (tebuconazol, metalaxil, clorotalonil, deltametrina) foram encaminhadas ao laboratório da Embrapa Floresta, onde foram filtradas em membrana de éster de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  e posteriormente refrigeradas até a análise.

Para a análise de deltametrina foi utilizado 1 L de amostra de escoamento. Já para a extração dos princípios ativos clorotalonil, metalaxil e tebuconazol foram utilizados 500 mL do escoamento superficial.

A extração dos princípios ativos tebuconazol, metalaxil, clorotalonil e deltametrina foram realizadas através de funis de decantação de dois litros, nos quais foram colocados o volume aferido da amostra junto com 60 mL de solvente, hexano/diclorometano grau analítico a 15%. A mistura foi agitada por três minutos e deixada decantar por 10 minutos. Após a decantação, escoou-se a água do solvente utilizando um funil separador. A água escoada foi novamente colocada no funil separador com mais 60 mL de solvente hexano/diclorometano 15% e novamente agitado por 3 minutos e deixando decantar por mais 10 minutos para separar o solvente da água. Desta forma o processo foi repetido por três vezes. Após a separação, os 180 mL de solventes resultante das três extrações era seco no vaporizador e posteriormente avolumado para 1 mL e injetado no cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massa (APHA, 1995), indicando as concentrações dos princípios ativos presentes nas amostras providas das simulações de chuva realizadas em laboratório.

As análises cromatográficas foram introduzidas automaticamente (TripPlus AS, Thermo) em um cromatógrafo gasoso (Focus GC, Thermo), 1  $\mu\text{L}$  dissolvidos em 100  $\mu\text{L}$

hexano. As amostras foram quantificadas por espectrometria de massa com analisador de íon trap (Polaris Q, Thermo). Para a quantificação utilizou-se o método SIM (monitoramento de íon seletivo). E, as amostras foram injetadas no modo sem divisão de fluxo (1 min), e separadas por uma coluna cromatográfica modelo DB-5, 30 m, 0,25 mm i.d., com 0,25 mm de espessura do filme. Quanto à programação do cromatógrafo, a temperatura do injetor foi de 290°C, apresentando linha de transferência de 290<sup>o</sup> e, gás de arraste hélio a 1 mL min<sup>-1</sup> com fluxo constante e compensação de vácuo. A programação de temperatura do forno foi de 90°C, fazendo isoterma de 15 minutos e elevando seu aquecimento até 300 °C na taxa de 15 °C min<sup>-1</sup> com isoterma final de 8 minutos. O espectrômetro de massa foi operado com impacto de elétrons de 70 eV. Para a quantificação do clorotalonil foi usado o fragmento *m/z* 265 no modo SIM, para o metalaxil utilizou-se o fragmento *m/z* 205 no modo SIM, para o tebuconazol o fragmento *m/z* 250, e o fragmento *m/z* 180 para a deltametrina. A quantificação foi realizada a partir da padronização externa.

Para validar a metodologia empregada, determinou-se a recuperação dos agrotóxicos em um litro de água ultra pura na concentração de 0,8 µg L<sup>-1</sup> de padrão dos princípios ativos estudados. Em seguida realizou-se todo o processo de extração dos agrotóxicos das amostras de água já anteriormente mencionado. A partir dos valores dos princípios ativos dessa extração em três repetições determinaram-se os valores de recuperação da metodologia. A recuperação obtida com o método utilizado encontrou-se entre os valores recomendados por Brito et al. (2002), sendo de 40 a 120% para os níveis de concentrações estudados.

A recuperação dos agrotóxicos pela extração da água encontra-se na Tabela 2.3.

Tabela 2. 3. Recuperação e coeficiente de variação, avaliados através do método de extração de princípios ativos presente em amostras de água.

Recuperação (%)			
Metalaxil	Tebuconazol	Clorotalonil	Deltametrina
72,6 (±13,89)	108,87 (±13,83)	68,58 (±31,29)	46,09 (±25,6)

(±) - coeficiente de variação.

O limite de quantificação refere-se a menor concentração de um princípio ativo que é possível de ser analisado com precisão e exatidão sob determinado método. Para sua determinação utilizou-se o cálculo baseado no desvio padrão e a inclinação da curva de calibração de acordo com a fórmula: LOQ = 10 (SD / S), sendo: LOQ - Limite de quantificação; SD - desvio padrão da resposta e S - inclinação da curva de calibração (Shabir,

2002). Os limites de quantificação obtidos pelo método utilizado foram menores para o metalaxil, sendo de  $1,92 \text{ ng L}^{-1}$ , enquanto o princípio ativo que teve o maior limite de quantificação foi para a deltametrina, sendo de  $23,59 \text{ ng L}^{-1}$  (Tabela 2.4), no entanto, o método necessita de validação.

Tabela 2.4. Limite de quantificação dos agrotóxicos analisados pelo método utilizado.

Limite de quantificação ( $\text{ng L}^{-1}$ )			
Metalaxil	Tebuconazol	Clorotalonil	Deltametrina
1,92	11,34	14,78	23,59

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 Concentração de agrotóxicos no escoamento superficial na água

A maior concentração dos agrotóxicos nos primeiros 30 minutos (Figura 2.4) está possivelmente relacionada com o menor escoamento superficial nesse período, considerando que as quantidades perdidas foram similares entre as duas coletas. Os primeiros trinta minutos de chuva propiciaram um escoamento superficial médio de 1,69 litros, enquanto os 60 minutos finais ocorreram um escoamento superficial médio de 2,52 litros.

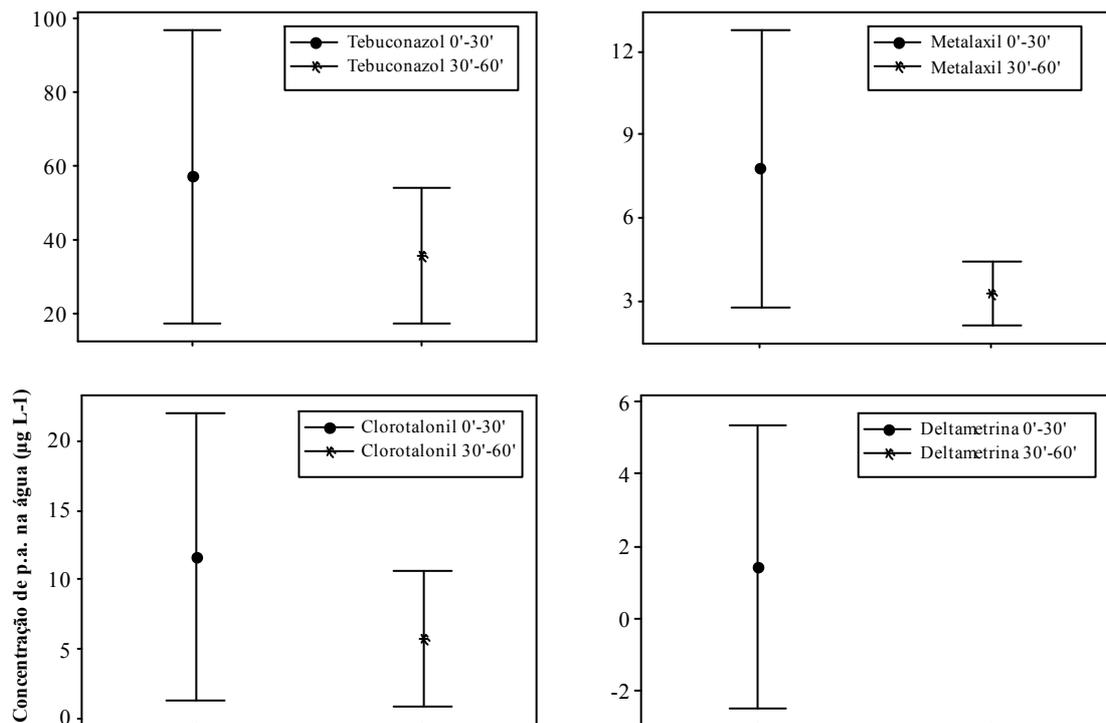


Figura 2.4. Concentrações dos princípios ativos (P.A.) clorotalonil, metalaxil, tebuconazol e deltametrina em água, perdidos por escoamento superficial nas caixas de erosão sob chuva simulada nos primeiros 30 minutos e nos últimos 30 minutos, o qual as barras representam os desvios padrões.

O tebuconazol nos primeiros 30 minutos de escoamento apresentou uma concentração de  $57,37 \mu\text{g L}^{-1}$  com desvio padrão de  $38 (\pm 38)$  de princípio ativo na água. Entretanto, nos 30 minutos finais a concentração foi de  $36,00 \mu\text{g L}^{-1} (\pm 17,7)$  (Figura 2.4). Em cultivo de arroz inundado na região sul do Brasil detectou-se tebuconazol, em 37,5% das amostras monitoradas, onde as concentrações médias variaram entre  $0,009$  e  $0,012 \mu\text{g L}^{-1}$  (Silva et al., 2002). O tebuconazol apresenta elevado potencial de transporte dissolvido na água superficial, e também por apresentar alta afinidade pela matéria orgânica o tebuconazol pode ser transportado superficialmente associado ao sedimento (Ferracini et al., 2001). De acordo com o índice de GUS deste princípio ativo (2,00) o tebuconazol pode ser perdido também por lixiviação.

O metalaxil por sua vez apresentou no escoamento superficial, aos 30 minutos iniciais, a concentração média de  $7,74 \mu\text{g L}^{-1} (\pm 7,74)$ . Nos 30 minutos finais a concentração média desse princípio ativo na água foi de  $3,24 \mu\text{g L}^{-1} (\pm 3,25)$  (Figura 2.4). Bermúdez-Couso et al. (2007), na Espanha, encontrou metalaxil em elevadas concentrações em solos de vinhedos, sendo justificado pela elevada adsorção destes compostos ao solo. As características físico-químicas do metalaxil permitem que este seja perdido através da lixiviação, pois possui um elevado índice de GUS (2,11) juntamente com baixo coeficiente de adsorção a matéria orgânica, desta forma a maior perda deste princípio ativo pode ter ocorrido por lixiviação (Tabela 2.5).

Tabela 2.5. Características dos princípios ativos estudados. Fonte: University of Hertfordshire (2010).

Parâmetros químicos dos agrotóxicos estudados					
	Tebuconazol	Metalaxil	Clorotalonil	Deltametrina	Glifosato
M ( $\text{g mol}^{-1}$ )	307,82	279,33	265,9	505,2	168,07
S ( $\text{mg L}^{-1}$ )	36	7100	0,81	0,0002	10500
P.V. (mPa)	0,0013	0,00075	0,076	0,0000124	0,0131
P.F. ( $^{\circ}\text{C}$ )	105	67,9	256,1	101	189,5
Kow	5011,87	44,66	758,57	39810,71	0,001
Koc	769	500	850	10240000	21699
GUS	2,00	2,11	1,44	-3,35	-0,36

M – Massa molecular; S -Solubilidade em água; P.V. - Pressão de vapor; P.F. –Ponto de fusão; Kow - coeficiente de partição octanol-água; Koc - coeficiente de adsorção na matéria orgânica do solo, Gus - índice potencial de lixiviação.

A concentração média de clorotalonil no escoamento superficial nos 30 minutos iniciais foi de  $11,62 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\pm 9,85$ ). Na segunda amostragem, nos 30 minutos finais, a concentração média deste mesmo princípio ativo foi de  $5,74 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\pm 4,68$ ) (Figura 2.4). Kahl et al. (2008) observou pequenas perdas de clorotalonil por lixiviação, concluindo que esse agrotóxico tem um grande potencial de perda por escoamento superficial, o que está de acordo com a grande capacidade de adsorção deste princípio ativo nas partículas do solo. O clorotalonil foi desenvolvido para degradar em menos de quatro semanas quando presente na água, no entanto, foi encontrado na maioria dos estuários marinhos gregos, indicando uma persistência nos sedimentos (Albanis et al., 2002). A elevada sorção do clorotalonil está relacionada diretamente a matéria orgânica presente ao solo e ocorre em duas fases. A primeira fase de sorção ocorre nos primeiros minutos de contato do clorotalonil com o solo e está relacionada com o teor de matéria orgânica. Esta é a fase mais importante em termos de quantidade de clorotalonil adsorvido ao solo. A segunda fase de sorção é uma etapa mais lenta e depende menos da matéria orgânica do solo (Regitano et al., 2002). O clorotalonil possui um coeficiente de adsorção a matéria orgânica de 850, por outro lado este princípio ativo possui baixa solubilidade.

O princípio ativo deltametrina foi encontrado apenas nos primeiros 30 minutos de escoamento, apresentando uma concentração média de  $1,44 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\pm 2,44$ ) (Figura 2.4). Poissant et al. (2008) realizou estudo no Canadá com 73 princípios ativos de agrotóxicos, dentre eles deltametrina e clorotalonil. Estes dois princípios ativos não foram encontrados na água dos rios estudados durante o período de estudo.

### **2.3.2 Quantidade de agrotóxico perdido no escoamento superficial**

A quantidade total de metalaxil e clorotalonil perdida via escoamento superficial foi ligeiramente maior nos primeiros 30 minutos de coleta, justificado pela maior concentração (Tabela 2.6), pois o volume de escoamento perdido foi maior nos 30 minutos finais de coleta (Figura 2.5). Já para o tebuconazol observou-se uma perda ligeiramente maior nos 30 minutos finais de coleta, indicando o maior efeito do volume de água perdido. A perda média de

escoamento superficial nos primeiros 30 minutos foi de 1,69 L enquanto nos 30 minutos finais o escoamento foi de 2,52 L em media.

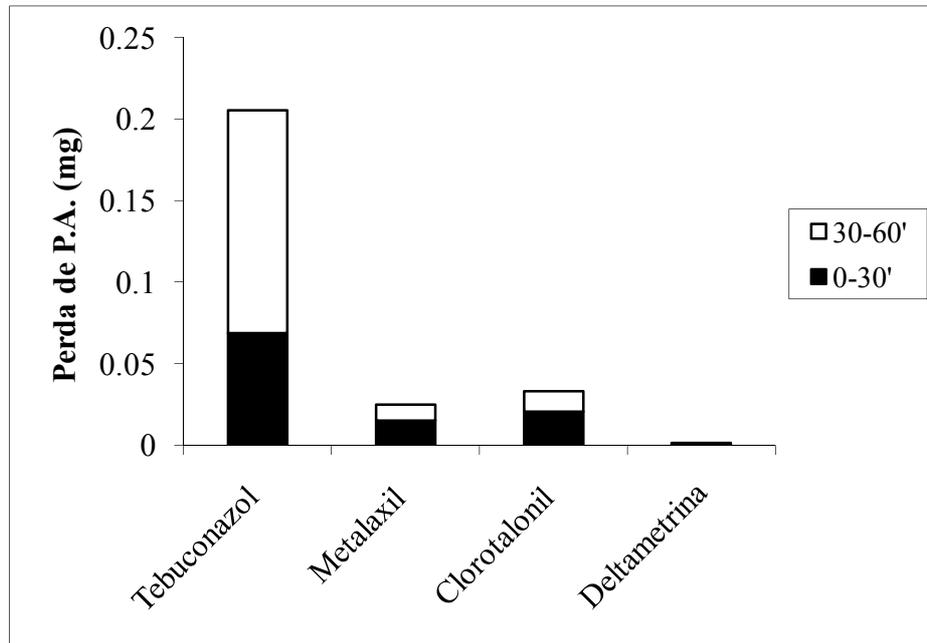


Figura 2.5. Perda de princípio ativo (P.A.) em mg sob chuva simulada nas caixas de erosão

A deltametrina por sua vez, teve comportamento diferente dos outros agrotóxicos, uma vez que foi perdido 0,0021 mg de deltametrina nos primeiros 30 minutos enquanto não houve perda deste agrotóxico nos 30 minutos finais de escoamento (Tabela 2.6). Este baixo valor de perda está provavelmente relacionado com a menor quantidade do princípio ativo aplicado (Tabela 2.6). Laabs et al. (2002) ao analisar a contaminação das águas no Pantanal constatou ausência de deltametrina no meio ambiente e relacionou as suas características físico-químicas e sua baixa taxa de aplicação. A molécula de deltametrina possui uma elevada adsorção a matéria orgânica do solo e uma baixa solubilidade em água. Desta forma não é esperada sua presença nas águas superficiais e subsuperficiais.

Quando comparamos as perdas de princípios ativos com o total destes aplicados, observamos que a percentagem de perda é muito baixa. Para o clorotalonil, em 60 minutos de chuva simulada a perda por escoamento superficial na água foi de apenas 0,025% do total aplicado. O metalaxil apresentou perda semelhante à deltametrina, sendo de 0,184 % do total aplicado. O tebuconazol foi o princípio ativo que apresentou maior perda, sendo de 0,7047% do total aplicado encontrado na água de escoamento superficial. O deltametrina também apresentou uma perda de 0,115% do total aplicado (Tabela 2.6).

De acordo com a simulação feita no Capítulo 1 com auxílio do programa Level I Model do Centro de Modelagem Ambiental e Química do Canadá, esperava-se que os produtos metalaxil e clorotalonil apresentassem as maiores perdas enquanto a deltametrina possuísse a menor perda. O experimento não apresentou condição de equilíbrio, de forma que as perdas não seguiram a tendência do programa Level I Model, sendo que o tebuconazol apresentou a maior perda quando comparado com o total aplicado e o clorotalonil apresentou a menor perda.

Cabe ressaltar que o agrotóxico pode estar adsorvido ao sedimento, constituindo a fração particulada, a qual não foi analisada. A fração a qual estamos determinando, refere-se ao agrotóxico que passou pelo filtro de éster de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Tabela 2.6. Quantidade de princípio ativo de clorotalonil, metalaxil, tebuconazol e deltametrina em escoamento superficial e a relação com a quantidade de agrotóxico aplicado.

	Tebuconazol	Metalaxil	Clorotalonil	Deltametrina
Princípio ativo aplicado (mg)	24	13,5	135	1.2
Princípio ativo na chuva de 0'-30' (mg)	0,0803	0,0170	0,0256	0,0021
Princípio ativo na chuva de 30'-60' (mg)	0,0888	0,0087	0,0154	0,0000
Total de princípio ativo perdido (mg)	0,1691	0,0257	0,0410	0,0021
Perda em relação ao aplicado (%)	0.855	0.184	0.025	0.115

## 2.4. CONCLUSÃO

De modo geral, a perda total dos agrotóxicos em relação ao aplicado esteve abaixo de 1%. No entanto, as concentrações foram muito superiores ao permitido pela União Européia, mostrando um grande potencial de contaminação da água superficial sob condição de aplicação direta ao solo e chuva de alta intensidade imediatamente após a aplicação.

Os princípios ativos tebuconazol, metalaxil e deltametrina mostraram-se com maior potencial de perda via escoamento superficial, no entanto devido à elevada concentração de todos os princípios ativos no escoamento superficial, fica evidente a necessidade do uso racional destes produtos e da utilização de mecanismos de controle na perda de água superficial.

## 2.5. REFERÊNCIAS

- ALBANIS, T.A.; LAMBROPOULOU, D.A.; SAKKAS, V.A.; KONSTANTINOY, I.K. Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. **Chemosphere**. 475-485, 2002.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19ed. Washington: American Public Health Association, 1995.
- BERMÚDEZ-COUSO, A.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; NÓVOA-MUÑOZ J. C.; LÓPEZ-PERIAGO E.; SOTO-GONZÁLEZ B.; SIMAL-GÁNDARA J.; Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. **Water research**. 41: 4515-25, 2007.
- BLANCHARD, P. E.; LERCH, R. N. Watershed vulnerability to losses of agricultural chemicals: Interactions of chemistry, hydrology, and land-use. **Environmental Science Technology**. 34: 3315-3322, 2000.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. dos S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, PB, 10 (4): 881-887, 2006.
- BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. DE A.; POLESE, L.; SANTOS, T. C. R. DOS; RIBEIRO, M. L. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, 12: 155-168, 2002.
- FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. 14: 69-78, 2009.
- FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A.; SPADOTTO, C. A.: Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Revista de Ecotoxicologia e Meio ambiente**. Curitiba, 11:1-16, 2001.
- GAN, J.; LEE, S. J.; LIU, W. P.; HAVER, D.; KABASHIMA, J. N. Distribution and persistence of synthetic pyrethroids in runoff sediments. **Journal Environmental and Quality**. 34, 836-841, 2005.
- KAHL, G.; INGWERSEN, J.; NUTNIYOM, P.; TOTRAKOOL, S.; PANSOMBAT, K.; THAVORNYUTIKARN, P.; STRECK, T. Loss of pesticides from a litchi orchard to an adjacent stream in northern Thailand. **European Journal of Soil Science**. 71-81, 2008.

- LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J. DA; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. **Journal Environmental and Quality**. 1636–1648, 2002.
- POISSANT, L.; BEAUVAIS, C.; LAFRANCE, P.; DEBLOIS, C.. Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. **Water research**. 4515-4525, 2007.
- RAMOS, M. R. **Atributos físicos e perda de solo, água e nutrientes em encostas sob sistema de produção de hortaliças convencional e orgânico**. Dissertação de mestrado Universidade Federal do Paraná, 74p., 2009.
- REGITANO, J. B.; PRATA, F.; DIAS, N. M. P.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L. Sorção-Dessorção do fungicida clorotalonil em solos com diferentes teores de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 267-274, 2002.
- RICE, P. J.; RICE, P. J.; ARTHUR, E. L.; BAREFOOT, A. C. Advances in pesticide environmental fate and exposure assessments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 55: 5367-5376, 2007.
- SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis understanding the differences and similarities between validation requirements of the us food and drug administration, the us pharmacopeia and the international conference on harmonization. **Journal Chromatography**. 57–66, 2003.
- SILVA, D. R. O. DA.; AVILA, L. A. DE.; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T. D.; OLIVEIRA, E. DE.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A.: Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**. 39: 2383-2389, 2009.
- VON SPERLING, M. Análise dos padrões brasileiros de qualidade de corpos d' água e de lançamento de efluentes líquidos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. 3 (1): 111- 132, 1998.

### 3. CONCLUSÃO GERAL

No primeiro estudo, os princípios ativos tebuconazol, metalaxil, clorotalonil, deltametrina, glifosato e AMPA, não foram encontrados dentro dos limites de detecção das metodologias empregadas em nenhuma das amostras de água bem como de sedimento do rio Campestre, em todo o período de estudo, no entanto deve-se considerar que as coletas foram realizadas em período não coincidente com chuvas intensas.

Porém a simulação feita em laboratório demonstrou que a perda total dos agrotóxicos em relação ao aplicado esteve abaixo de 1%, no entanto, as concentrações foram muito superiores ao permitido pela União Européia, mostrando um grande potencial de contaminação da água superficial sob condição de aplicação direta ao solo e chuva de alta intensidade imediatamente após a aplicação.

Os princípios ativos tebuconazol e deltametrina apresentaram um maior potencial de perda na forma solúvel por escoamento superficial, no entanto devido à elevada concentração de todos os princípios ativos no escoamento superficial, fica evidente a necessidade do uso racional destes produtos e da utilização de mecanismos de controle na perda de água superficial.

#### 4. ANEXOS

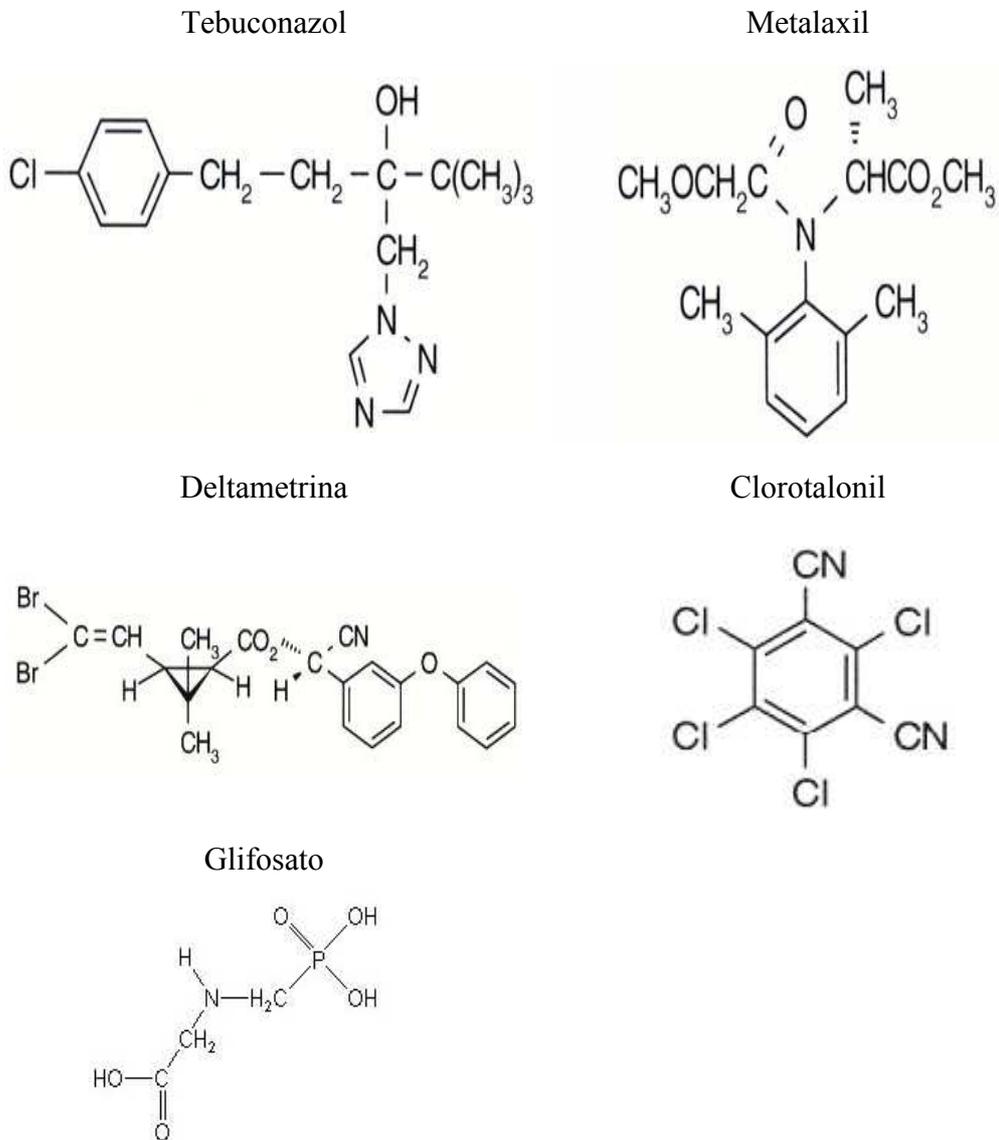


Figura 4.1. Estruturas químicas dos princípios ativos estudados

Descrição dos princípios ativos analisados:

1) Tebuconazol - Pertencente ao grupo químico triazol e a classe dos fungicidas sistêmicos. Utilizado nas culturas da aveia, cevada, batata, alho, cebola, soja e trigo. Enquadra-se na classe toxicológica I - considerado extremamente tóxico para o ser humano, com tarja vermelha no produto, segundo a LEI FEDERAL n.7802/89- Agrotóxicos (Brasil, 1989).

- 2) Metalaxil - Pertencente ao grupo químico acilalaninato e a classe dos fungicidas. De aplicação foliar, largamente usado em olerícolas como pepino e couve-flor, mas também nas culturas da batata, cebola, fumo, melancia, tomate e uva. É também aplicado em sementes de milho, soja e sorgo. Enquadra-se na classe toxicológica II - considerado altamente tóxico para o ser humano, apresentando o produto de tarja amarela, segundo a LEI FEDERAL n.802/89 - Agrotóxicos (Brasil, 1989).
- 3) Clorotalonil - Pertencente ao grupo químico isoftalonitrila e a classe dos fungicidas. Possui largo espectro de ação no controle de doenças foliares, nas culturas de alface, batata, pepino, pimentão, repolho, tomate, uva, em flores (violeta, cravo, dália) e em frutíferas. Enquadra-se na classe toxicológica III – considerado moderadamente tóxico para o ser humano, com tarja azul no produto, segundo a LEI FEDERAL n.7802/89- Agrotóxicos (Brasil, 1989).
- 4) Deltametrina - Pertencente ao grupo químico éster do ácido crisântemo - piretroídes e a classe dos inseticidas e formicidas. Amplamente usado via aplicação foliar nas culturas da couve, couve-flor, frutíferas, grãos e plantas ornamentais. Enquadra-se na classe toxicológica III – considerado moderadamente tóxico para o ser humano, com tarja azul no produto, segundo a LEI FEDERAL n.7802/89- Agrotóxicos (Brasil, 1989).
- 5) Glifosato - Pertencente ao grupo químico glicina e a classe dos herbicidas. Usado para uma gama lista de culturas, desde plantas ornamentais, frutíferas, grãos, pastagem e olerícolas. Podendo enquadrar-se na classe toxicológica II, III e IV - considerado altamente tóxico, moderadamente tóxico e pouco tóxico para o ser humano, com tarja amarela, azul e verde no produto, respectivamente, segundo a LEI FEDERAL n.7802/89 - Agrotóxicos (Brasil, 1989).