

**Monitoramento de Resíduos de
Agrotóxicos na Bacia Hidrográfica
do Rio Santa Maria**



ISSN 1678-2518

Dezembro, 2017

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Clima Temperado
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 279

Monitoramento de Resíduos de Agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria

Maria Laura Turino Mattos
José Francisco da Silva Martins
Fabia Amorim da Costa

Embrapa Clima Temperado
Pelotas, RS
2017

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Clima Temperado

Endereço: BR 392, Km 78

Caixa postal 403, CEP 96010-971 - Pelotas/RS

Fone: (53) 3275-8100

www.embrapa.br/clima-temperado

www.embrapa.br/fale-conosco/sac/

Comitê de Publicações da Embrapa Clima Temperado

Presidente: *Ana Cristina Richter Krolow*

Vice-Presidente: *Enio Egon Sosinski Junior*

Secretária: *Bárbara Chevallier Cosenza*

Membros: *Ana Luiza Barragana Viegas, Fernando Jackson, Marilaine Schaun Pelufê, Sonia Desimon*

Revisão de texto: *Bárbara C. Cosenza*

Normalização bibliográfica: *Marilaine Schaun Pelufê*

Editoração eletrônica: *Nathália Coelho Moreira (estagiária)*

Foto de capa: *Maria Laura Turino Mattos*

1ª edição

Obra digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Clima Temperado

M444m Mattos, Maria Laura Turino

Monitoramento de resíduos de agrotóxicos na bacia hidrográfica do rio Santa Maria / Maria Laura Turino Mattos, José Francisco da Silva Martins, Fabia Amorim da Costa. - Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2017.

32 p. (Boletim / Embrapa Clima Temperado, ISSN 1678-2518 ; 279)

1. Recurso hídrico. 2. Agrotóxico. 3. Poluição da água.
4. Produção vegetal. I. Martins, José Francisco da Silva.
- II. Costa, Fabia Amorim da. III. Título. IV. Série.

CDD 631.7

©Embrapa 2017

Sumário

Resumo	5
Abstract	7
Introdução	9
Material e Métodos	13
Resultados e Discussão	22
Conclusões	28
Referências	29

Monitoramento de Resíduos de Agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria

Maria Laura Turino Mattos¹

José Francisco da Silva Martins²

Fabia Amorim da Costa³

Este trabalho contempla o monitoramento de resíduos de agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, no município de Dom Pedrito, no Planalto da Campanha do Rio Grande do Sul (RS). Na safra agrícola 2015/16, em fevereiro de 2016, foram coletadas três amostras compostas de água em cada ponto de coleta a seguir: (1) arroio Poncho Verde [Fazenda Bela Vista]; (2) captação de água para consumo humano da Companhia Riograndense de Saneamento (Corsan); (3) Santa Maria Chico [próximo à foz do Rio Santa Maria]; (4) Rio Santa Maria [Fazenda Rincão do Poncho Verde]; (5) Rio Santa Maria [Passo Fundo]; (6) Rio Santa Maria [Bento Rengo]; (7) Rio Santa Maria [Ferraria – Ponte BR 392]. Realizaram-se as análises por meio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado a um espectrômetro massa/massa (LC/MS/MS), determinando-se níveis residuais das moléculas originais de fungicidas, herbicidas e inseticidas e de metabólitos, por meio de método multirresíduo, no laboratório NSF

¹Engenheira-agrônoma, doutora em Ciência do Solo, pesquisadora da Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS.

²Engenheiro-agrônomo, doutor em Entomologia, pesquisador da Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS.

³Geógrafa, mestre em Sensoriamento Remoto, analista da Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS

Bioensaios Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda., Viamão, RS. O monitoramento de resíduos de agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, na fase reprodutiva do ciclo das culturas de grãos, evidencia concentrações detectáveis de fungicidas e inseticidas nas águas desse manancial hídrico. Resíduos de acefato, clorotalonil, metamidofós, tebuconazol e triciclazol apresentam os maiores índices de detecções nas águas do Arroio Poncho Verde, do ponto de captação para consumo humano, do Rio Santa Maria (Fazenda Rincão do Poncho Verde), do Rio Santa Maria (Passo Fundo), do Rio Santa Maria (Bento Rengo). Águas localizadas próximas da foz do Rio Santa Maria e do Rio Santa Maria (Ferraria – Ponte BR 392) apresentam menor detecção de resíduos de agrotóxicos, unicamente do fungicida clorotalonil. Há evidência da necessidade de se adotar o Manejo Integrado de Pragas nas lavouras de grãos cultivadas na área da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria e de medidas mitigadoras de impacto ambiental como as Boas Práticas Agrícolas. É recomendada a Avaliação de Risco Ambiental dos agrotóxicos detectados em concentrações acima do Limite Máximo Permitido visando prevenir impactos que possam causar sobre ecossistemas aquáticos e à exposição humana às águas da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria.

Termos para indexação: impacto ambiental, recursos hídricos, sistemas de produção

Monitoring of Pesticides in the Santa Maria River Hydrographic Basin

Abstract

This work includes the monitoring of pesticide residues in the Santa Maria River Basin, in the municipality of Dom Pedrito, in the Planalto da Campanha in Rio Grande do Sul (RS). Three composed samples of water were collected at each collection point during the agricultural harvest 2015/16, in February 2016: (1) Poncho Verde stream [Fazenda Bela Vista]; (2) abstraction of water for human consumption by Corsan; (3) Santa Maria Chico [near the mouth of the Santa Maria River]; (4) Santa Maria River [Rincão do Poncho Verde Farm]; (5) Santa Maria River [Passo Fundo]; (6) Santa Maria River [Bento Rengo]; (7) Santa Maria River [Ferraria – BR 392 Bridge]. The analysis were carried out by means of a high efficiency liquid chromatograph coupled to a mass / mass spectrometer (LC/MS/MS), determining residual levels of the original fungicide, herbicide and insecticide molecules and metabolites, by means of multiresidue method, in the NSF Bioassays Laboratory of Analysis and Certification Services Ltda., Viamão, RS. The monitoring of pesticide residues in the Santa Maria River Basin, in the reproductive phase of the grain crop cycle, evidences detectable concentrations of fungicides and insecticides in the waters of this water source. Acephate, chlorothalonil, methamidophos, tebuconazole and tricyclazole residues present the highest detection rate in the waters of the Poncho Verde Stream, from the catchment

point for human consumption, in the Santa Maria River (Rincão do Poncho Verde Farm); Santa Maria River (Passo Fundo); and Santa Maria River (Bento Rengo). Waters located near the mouth of the Santa Maria River and the Santa Maria River (Ferraria - BR 392 Bridge) present less detection of residues of pesticides, and only the fungicide chlorothalonil. There is evidence of the need to adopt Integrated Pest Management in grain crops cultivated in the Santa Maria River Basin area and environmental mitigation measures such as Good Agricultural Practices. The Environmental Risk Assessment is recommended for pesticides detected at concentrations above the Maximum Allowed Limit in order to prevent impacts that may cause on aquatic ecosystems and human exposure to waters of the Santa Maria River Basin.

Index terms: *environmental impact, pesticides, production systems, water resources*

Introdução

A aplicação de agrotóxicos em lavouras de grãos é prática usual em empreendimentos agrícolas no Brasil. No Rio Grande do Sul (RS), agrotóxicos usados em cultivos de terras baixas, via derivas e/ou escoamento de água, principalmente da drenagem de arrozais, podem atingir corpos hídricos ao entorno ou a longas distâncias, via fluxo natural. Há, portanto, risco de contaminação da água para abastecimento urbano e produção agropecuária, como também de recursos pesqueiros. Assim, o conhecimento acerca do teor de resíduos de agrotóxicos em recursos hídricos e pesqueiros é importante para se definir estratégias de preservação da qualidade da água e dos alimentos.

Em termos de qualidade da água, a prática da educação ambiental, incentivos e financiamento, fiscalização, licenciamento, penalidades legais e multas, bem como o monitoramento ambiental, auditoria ambiental e vontade política, constituem-se em instrumentos de gestão ambiental de bacia hidrográfica (SILVA; PRUSKI, 2000), importantes para a preservação desse recurso, que pode estar em equilíbrio com as atividades agrícolas.

Nesse contexto, monitoramentos ambientais realizados têm mostrado a presença do herbicida glifosato em arrozais irrigados com água proveniente da Lagoa Mirim, sendo detectadas concentrações acima de $7 \mu\text{g L}^{-1}$, que é o valor máximo permitido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) (MATTOS et al., 2002). Em outro monitoramento, foi demonstrada a ocorrência de resíduos de oxadiazona, quincloraque e carbofurano em águas, nos canais de drenagem de granja orizícola, acima do limite máximo permitido pela legislação da Comunidade Europeia, que estabelece $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os agrotóxicos individualmente em águas para o consumo humano, indicando a necessidade de adoção de boas práticas agrícolas para minimizar o uso dessas moléculas (MATTOS et al., 2003).

No Sul do RS, em trabalho realizado para avaliar e monitorar a presença de agrotóxicos nas águas do canal São Gonçalo e do rio Piratini, decorrentes principalmente das suas aplicações na cultura de arroz irrigado, foram evidenciados resíduos dos herbicidas clomazona e quincloraque e dos inseticidas carbofurano e fipronil (GRÜTZMACHER et al., 2008).

No monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de sete regiões orizícolas no Sul do Brasil (Campanha, Depressão Central, Fronteira Oeste, Sul, Planície Costeira Interna e Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, no RS, e na região sul de Santa Catarina), considerando-se bacias hidrográficas como unidades de planejamento para a escolha dos mananciais hídricos, na safra 2007/2008, o maior número de agrotóxicos detectado foi nas regiões da Depressão Central e Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, e o menor número detectado na região sul do RS. O inseticida fipronil foi o agrotóxico detectado em maior número de amostras, seguido dos herbicidas imazetapir, clomazona, imazapique, quincloraque, penoxsulam, 3-hidroxi-carbofurano e do fungicida tebuconazole (NOLDIN et al., 2009).

Estudos de monitoramento de agrotóxicos em áreas piloto da Produção Integrada de Arroz (PIA) irrigado na Planície Costeira Externa e Fronteira Oeste do RS, no período 2007/2008, também indicaram a presença de resíduos de glifosato na superfície da lâmina d'água (MATTOS et al., 2008). A detecção de resíduos de fungicidas, herbicidas e inseticidas na água e sedimento de lavouras de arroz irrigado demonstra a aplicabilidade dos monitoramentos na indicação da qualidade dos recursos naturais de um particular ecossistema onde a PIA está sendo praticada e pode facilitar a sua certificação. Ao mesmo tempo, indica a necessidade de implementação de Manejo Integrado de Pragas (MIP), que visa racionalizar o uso de agrotóxicos e, conseqüentemente, a segurança do meio ambiente e produção segura de arroz, garantindo a saúde de consumidores (MATTOS et al., 2011).

Além desses aspectos, deve-se considerar também o potencial de periculosidade ambiental dos agrotóxicos, estabelecidos pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (Ibama), obedecendo à seguinte graduação: classe I (produto altamente perigoso); classe II (produto muito perigoso); classe III (produto perigoso); e classe IV (produto pouco perigoso), que têm a principal função de prevenir e/ou proteger o meio ambiente de possíveis danos causados por agentes químicos. Essas informações são inseridas nas bulas e nos rótulos dos produtos, visando alertar os consumidores em relação às propriedades tóxicas, sobre o ponto de vista ambiental (IBAMA, 2010). Dessa forma, há informações oficiais para minimizar os riscos ambientais do uso de agrotóxicos em áreas orizícolas.

Com relação à avaliação de toxicidade dos agrotóxicos à saúde humana, realizada pelo Ministério da Saúde, ressaltando-se a segurança dos trabalhadores do campo, informações sobre toxicidade aguda e crônica e de exposição humana constam no processo de registro desses produtos e são disponibilizadas nas bulas. Há especificação acerca da classificação toxicológica e do intervalo de reentrada de pessoas nas culturas e áreas tratadas, possibilitando que os trabalhadores, desde que sejam obedecidas as normas de segurança, como uso de equipamentos de proteção individual, proteções gerais e práticas de manejo adequadas, sejam expostos a baixo potencial de risco nas lavouras de arroz. Porém, o uso inadequado, os desvios de uso, os acidentes no campo e nas indústrias e a venda indiscriminada e ilegal podem comprometer os ecossistemas e a saúde humana (GRISOLIA, 2005).

Tratando-se do monitoramento de agrotóxicos em áreas de produção de grãos, deve-se considerar também as bacias hidrográficas como unidades de planejamento para dirimir problemas causa-efeito nelas gerados, correlacionados ao uso dos recursos hídricos, cuja rede de drenagem se acomoda a esses problemas (SILVA; PRUSKI, 2000). Com relação a esse aspecto, a avaliação de impacto ambiental, como

um instrumento de política ambiental para se avaliar o impacto do uso de agrotóxicos em áreas de produção de grãos sobre os recursos hídricos, torna-se necessária, bem como a proposição de medidas mitigadoras e programas de monitoramento.

Este trabalho contempla o monitoramento de resíduos de agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, no município de Dom Pedrito, no Planalto da Campanha do RS.

Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria

A Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria situa-se a sudoeste do Estado do Rio Grande do Sul, entre as coordenadas geográficas 29°47' a 31°36' de latitude sul e 54°00' a 55°32' de longitude oeste (Figura 1). Abrange as províncias geomorfológicas Planalto Meridional e Depressão Central. Possui área de 15.609,11 km², abrangendo municípios como Bagé, Dom Pedrito, Rosário do Sul, Santana do Livramento e São Gabriel, com população estimada em 220.296 habitantes. Os principais cursos de água são os arroios Três Divisas, da Divisa, e da Cruz, e os rios Santa Maria, Cacequi e Upamaroti. O rio Santa Maria nasce a nordeste do município de Dom Pedrito e desemboca no rio Ibicuí. O principal uso de água se destina à irrigação. Déficit hídricos são verificados na bacia, principalmente nos meses de verão, quando ocorrem as demandas para orizicultura (RIO GRANDE DO SUL, 2017). A extração de areia também é praticada na região. O uso recreativo das águas da bacia é intenso, com diversos balneários públicos identificados, os quais são monitorados anualmente pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM, 2017). Em dezembro de 1994, na cidade de Dom Pedrito, foi fundado o Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, o qual vem realizando o trabalho de identificação dos problemas cruciais do curso de água, no que se refere à

poluição, dificuldades e irregularidades de vazão e outros, pertinentes (COMITÊ..., 2017).

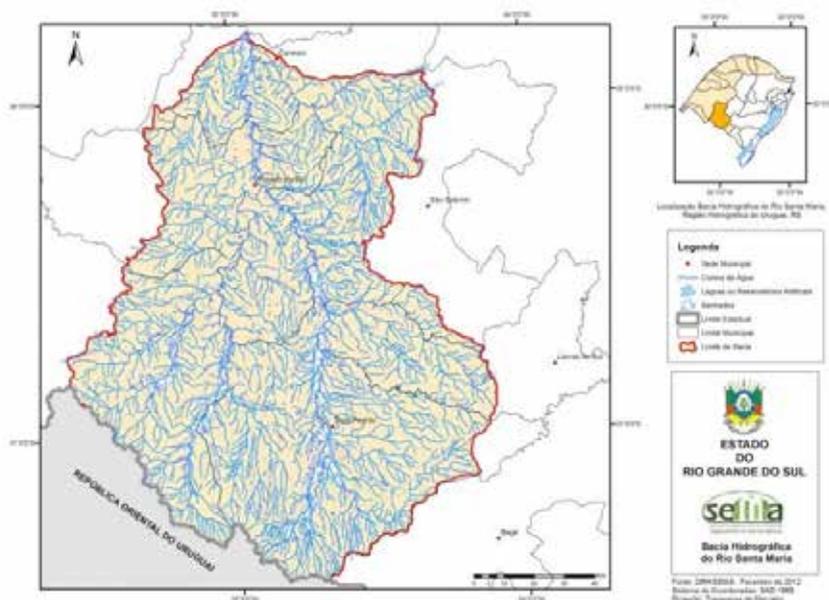


Figura 1. Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, Rio Grande do Sul, com a localização dos cursos de água. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, 2017.

Material e Métodos

Características do monitoramento

O monitoramento foi realizado na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, no município de Dom Pedrito, RS, na safra agrícola 2015/2016, em 29 de fevereiro de 2016. As amostras de água foram coletadas em fontes pontuais e não pontuais de poluição ambiental e em fontes para o consumo animal e humano (Figura 2). Foram coletadas

três amostras compostas em cada ponto de coleta, totalizando 21 amostras de água. O roteiro de coletas englobou sete pontos amostrais: (1) arroio Poncho Verde [Fazenda Bela Vista]; (2) captação de água para consumo humano da Corsan; (3) Santa Maria Chico (próximo à foz do Rio Santa Maria); (4) Rio Santa Maria [Fazenda Rincão do Poncho Verde]; (5) Rio Santa Maria [Passo Fundo]; (6) Rio Santa Maria [Bento Rengo]; (7) Rio Santa Maria [Ferraria – Ponte BR 392]. Com relação à época de coleta, ocorreu durante o estágio de desenvolvimento das culturas de arroz e soja, quando há grandes aplicações de fungicidas e inseticidas, nas lavouras dessa região.

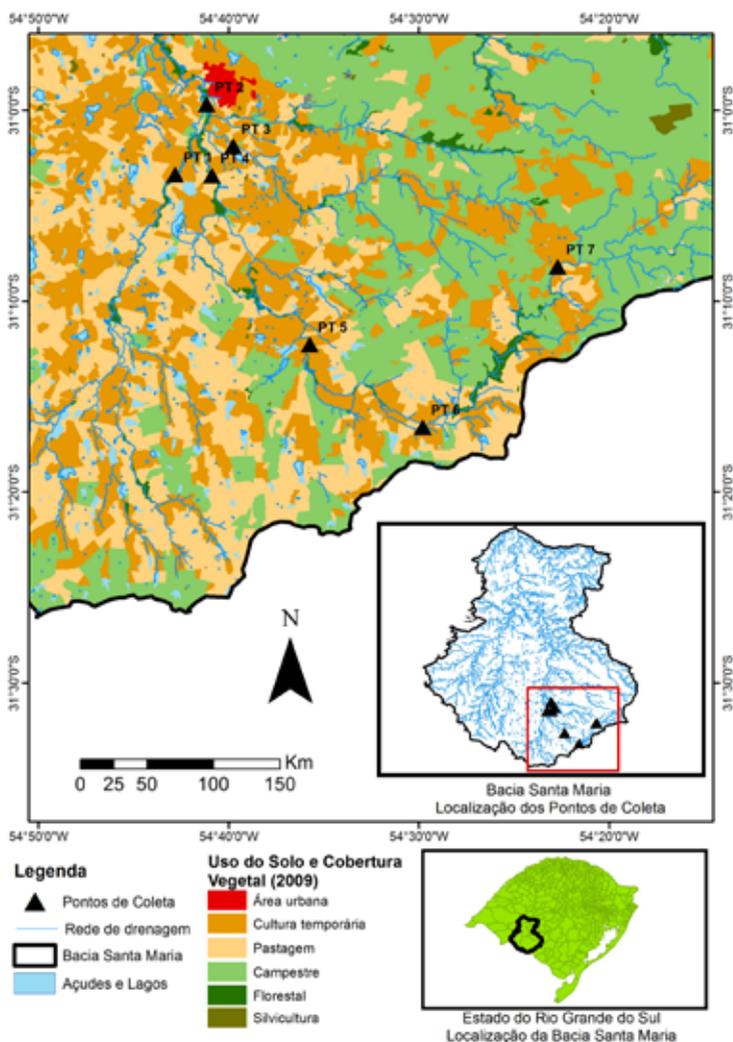


Figura 2. Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, Rio Grande do Sul. Localização dos pontos de coleta: (PT1) arroio Poncho Verde [Fazenda Bela Vista]; (PT2) captação de água para consumo humano da Corsan; (PT3) Santa Maria Chico [próximo à foz do Rio Santa Maria]; (PT4) Rio Santa Maria [Fazenda Rincão do Poncho Verde]; (PT5) Rio Santa Maria [Passo Fundo]; (PT6) Rio Santa Maria [Bento Rengo]; (PT7) Rio Santa Maria [Ferraria – Ponte BR 392]. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, 2017.

O volume de água coletado foi de 1 L por amostra, utilizando-se frasco de poliestireno acoplado a um suporte metálico preso a um cabo de madeira com 5 m de comprimento, permitindo a sua submersão na água (Figuras 3 e 4). Antes da coleta, os frascos foram lavados com água do próprio ponto amostrado. Imediatamente após a coleta, as amostras foram acondicionadas em caixa de isopor contendo gelo, e transportadas para o laboratório de Microbiologia Agrícola e Ambiental da Embrapa Clima Temperado, onde foram armazenadas em *freezer* a -15 °C. As amostras mantiveram-se congeladas, conforme estabelecido em *American Public Health Association* (1998), até o momento da análise.

Foto: Maria Laura Turino Mattos



Figura 3. Coletor de amostra de água submerso em manancial hídrico da Bacia do Rio Santa Maria. Rio Grande do Sul. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, 2017.



Foto: Maria Laura Turino Mattos

Figura 4. Coleta no Rio Santa Maria (Ponto 7: Ferrara – Ponte BR 392), Rio Grande do Sul. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, 2017.

No laboratório NSF Bioensaios Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda., Viamão, RS, realizaram-se as análises por meio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) acoplado a um espectrômetro massa/massa (LC/MS/MS), modelo *Applied Biosystems 3200 Qtrap*, sendo determinados os níveis residuais das moléculas originais de fungicidas, herbicidas e inseticidas e de metabólitos, por meio de método multirresíduo. A seguir são apresentados os ingredientes ativos e metabólitos [3 keto cabofurano (metabólito do cabofurano), AMPA (metabólito do glifosato), CGA 322704 e CGA 3551190 (metabólitos do tiametoxam) investigados e seus respectivos limites de detecção (LD) e quantificação (LOQ) (Tabela 1), onde LD é a menor concentração do analito em que a detecção é viável, e LOQ é a

menor concentração em que o analito é detectado de forma confiável e mensurado (ARMBRUSTER; PRY, 2008).

Tabela 1. Ingredientes ativos e metabólitos investigados e seus respectivos limites de detecção (LD) e quantificação (LOQ).

Ingrediente ativo	Unidade	LOQ ¹	LD ²
2,4 - D	µg L ⁻¹	0,32	0,1
3 Keto carbofurano	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Abamectina	µg L ⁻¹	0,01	0,003
Acefato	µg L ⁻¹	0,4	-
Acetato de fentina	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Acifluorfen	µg L ⁻¹	0,1	-
Alaclor	µg L ⁻¹	0,0010	0,0003
AMPA	µg L ⁻¹	9,0	3,0
Atrazina	µg L ⁻¹	0,4	0,1
Azinsulfurana	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Azoxistrobina	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Benfuracarbe	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Bentazona	µg L ⁻¹	1,02	0,3
Beta ciflutrina	µg L ⁻¹	0,3	0,1
Bifentrina	µg L ⁻¹	0,1	0,03
Bispiribaque sódico	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Captan	µg L ⁻¹	0,5	0,2
Carbaril	µg L ⁻¹	0,03	0,01
Carbendazin	µg L ⁻¹	0,10	0,03
Carbofurano	µg L ⁻¹	5,0	1,0
Carbosulfano	µg L ⁻¹	5	2
Carboxina	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Carfentrazona etílica	µg L ⁻¹	0,01	-
Carpropamida	µg L ⁻¹	5,0	2,0
CGA 322704 (metabólito do tiametoxam)	µg L ⁻¹	50	-

Ingrediente ativo	Unidade	LOQ ¹	LD ²
CGA 3551190 (metabólito do tiametoxam)	µg L ⁻¹	50	-
Cialofope butílico	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Ciclossulfamuron	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Cicloxdim	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Ciflutrina 1,2,3,4	µg L ⁻¹	5	2
Cipermetrina (beta)	µg L ⁻¹	0,8	-
Cipermetrina 1,2,3,4	µg L ⁻¹	50	20
Clefoxidim	µg L ⁻¹	0,01	-
Cletodim	µg L ⁻¹	0,1	-
Clomazona	µg L ⁻¹	1,0	0,3
Clorantraniliprole	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Clorimurom etílico	µg L ⁻¹	0,01	-
Clorotalonil	µg L ⁻¹	0,033	-
Clothianidin	µg L ⁻¹	10,0	3,0
Cresoxim metílico	µg L ⁻¹	0,01	-
Deltametrina	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Dicloreto de paraquate	µg L ⁻¹	0,1	-
Difenoconazol	µg L ⁻¹	5	2
Diflubenzurom	µg L ⁻¹	0,01	-
Ditiocarbamatos em CS2	µg L ⁻¹	1,0	0,3
Diuron	µg L ⁻¹	0,10	0,03
Edinfenfós	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Espinosabe	µg L ⁻¹	0,01	-
Ethiprole	µg L ⁻¹	10,0	3,0
Etofenproxi	µg L ⁻¹	0,01	-
Etoxisuslfuron	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Fenitrotiona	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Fenoxapropo-p-etílico	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Fetin hidróxido	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Fipronil	µg L ⁻¹	0,6	0,2
Fluazinam	µg L ⁻¹	0,01	-

Ingrediente ativo	Unidade	LOQ ¹	LD ²
Flubendiamida	µg L ⁻¹	50	-
Fludioxonil	µg L ⁻¹	0,01	-
Fluquinconazole	µg L ⁻¹	0,1	-
Flutriafol	µg L ⁻¹	0,01	-
Gama-cialotrina	µg L ⁻¹	2,0	2,0
Glifosato	µg L ⁻¹	3,4	1,0
Glufosinato de amônia	µg L ⁻¹	1,0	-
Imazapique	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Imazapir	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Imazaquim	µg L ⁻¹	10	-
Imazetapir	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Imidacloprido	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Kasugamicina	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Lambda cialotrina	µg L ⁻¹	0,05	-
Lufenurum	µg L ⁻¹	0,01	-
Malation	µg L ⁻¹	0,1	0,03
Mancozebe (ditiocarbamatos em CS2)	µg L ⁻¹	1,0	0,3
MB 45950	µg L ⁻¹	50	20
MB 46136	µg L ⁻¹	50	20
Metalaxil-M	µg L ⁻¹	0,01	-
Metamidofós	µg L ⁻¹	0,10	0,03
Metomil	µg L ⁻¹	0,1	-
Metoxifenoazida	µg L ⁻¹	0,01	-
Metribuzin	µg L ⁻¹	10	3,0
Metsulforana metílica	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Molinato	µg L ⁻¹	0,01	0,003
Nicosulfuron	µg L ⁻¹	0,01	-
Novalurom	µg L ⁻¹	0,01	-
Oxadiazona	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Oxifluorfem	µg L ⁻¹	50	20
Pendimentalina	µg L ⁻¹	5,0	1,0

Ingrediente ativo	Unidade	LOQ ¹	LD ²
Penoxulam	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Permetrina	µg L ⁻¹	0,8	0,3
Picloran	µg L ⁻¹	100	-
Piraclostrobina	µg L ⁻¹	0,01	-
Pirazosulfuron etílico	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Pirimifós metílico	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Piroquilona	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Profenofós	µg L ⁻¹	0,01	0,003
Propanil	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Propiconazol	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Quincloraque	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Quintozeno	µg L ⁻¹	0,07	0,02
Simazina	µg L ⁻¹	0,10	0,03
Tebuconazol	µg L ⁻¹	0,30	0,10
Tetraconazol	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Tiabendazol	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Tiametoxam	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Tiobencarbe	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Tiodicarb	µg L ⁻¹	0,1	-
Tiofanato metílico	µg L ⁻¹	0,01	-
Tiram	µg L ⁻¹	1,0	0,3
Tolifluanida	µg L ⁻¹	0,01	-
Triciclazol	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Triclopir	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Triclorfon	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Trifloxistrobina	µg L ⁻¹	5,0	2,0
Triflumurom	µg L ⁻¹	0,01	-
Trifluralina	µg L ⁻¹	0,0010	0,0003

Os resultados foram interpretados de acordo com os regulamentos do Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 2017a), Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental*

Protection Agency) (EPA, 2017) e da Comunidade Europeia (CEE, 1980), que estabelece o valor padrão de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos e seus metabólitos na água de consumo humano.

A legislação brasileira que estabelece os valores máximos permitidos (VMP) de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais (doces e salobras), Resolução nº 357, de 03/2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama) para águas das classes 2 e 3 (BRASIL, 2017a) prevê, atualmente, os seguintes ingredientes ativos que constam no método multirresíduo: atrazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), carbaril ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$), 2,4D ($30,0 \mu\text{g L}^{-1}$), glifosato ($280 \mu\text{g L}^{-1}$) e malation ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$). Enquanto que, na Portaria nº 2.914, de 12/2011, do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2006), relacionam-se os seguintes ingredientes ativos com seus VMP: 2,4 D ($30,0 \mu\text{g L}^{-1}$), atrazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), carbofurano ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), glifosato + AMPA ($500 \mu\text{g L}^{-1}$); molinato ($6 \mu\text{g L}^{-1}$), pendimentalina ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), profenofós ($60 \mu\text{g L}^{-1}$), tebuconazol ($180 \mu\text{g L}^{-1}$) e trifluralina ($20 \mu\text{g L}^{-1}$).

Resultados e Discussão

Em todos os pontos de coleta de amostras de água, houve detecção de resíduos de agrotóxicos (Tabela 2). No entanto, verificaram-se concentrações em diferentes níveis, variando conforme a molécula detectada e o local de coleta. Observa-se na Figura 5 as concentrações médias dos agrotóxicos detectados: acefato, clorotalonil, metamidofós, tebuconazol, triciclazol, trifluralina. Os teores de metamidofós e tebuconazol detectados nas amostras de água dos pontos 1, 2, 4, 5 e 6, e de triciclazol no ponto 4, ultrapassaram o limite de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ por cada agrotóxico estabelecido para águas superficiais, pela Comunidade Europeia (CEE, 1980). Destacou-se a concentração do inseticida metamidofós, que tem seu uso proibido no País desde 2011 (ANVISA, 2017). Portanto, é possível

que, na região monitorada, haja ainda o emprego desse inseticida em pontos de maior altitude, de onde drenam águas para os pontos de menor altitude da bacia hidrográfica.

Tabela 2. Concentrações de agrotóxicos detectados em três amostras coletadas em sete pontos de monitoramento, na safra 2015/2016, na Bacia do Rio Santa Maria, no Rio Grande do Sul.

Ponto de Coleta	Ingrediente Ativo	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
		I	II	III
		Repetições		
1	acefato	<0,4	ND	ND
	clorotalonil	0,14	<0,033	<0,033
	metamidofós	3,67	4	ND
	tebuconazol	3,16	2,15	2,81
	triciclazol	<5,0	<5,0	<5,0
	trifluralina	0,03	ND	ND
2	acefato	2,1	3,1	1,43
	clorotalonil	0,17	0,13	0,10
	metamidofós	6,75	8,53	6,60
	tebuconazol	2,81	3,13	1,97
	triciclazol	<5,0	<5,0	<5,0
3	clorotalonil	0,10	0,09	0,05
4	acefato	7,8	6,1	6,0
	clorotalonil	0,13	0,04	0,08
	metamidofós	14,80	13,20	15,60
	tebuconazol	5,27	5,48	5,56
	triciclazol	8,58	9,56	9,10
5	acefato	<0,4	1,95	2,3
	clorotalonil	<0,033	0,08	ND
	metamidofós	9,15	10,90	ND
	tebuconazol	2,98	2,84	ND
	triciclazol	<5,0	<5,0	<5,0
6	clorotalonil	0,08	0,04	0,04
	metamidofós	9,15	10,90	ND
	tebuconazol	2,98	2,84	ND
	triciclazol	<5,0	<5,0	<5,0
7	clorotalonil	<0,033	0,10	ND

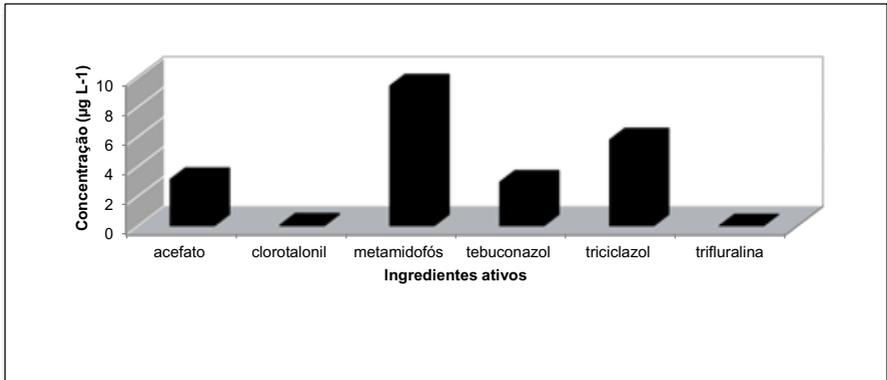


Figura 5. Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos resíduos dos ingredientes ativos detectados em sete pontos de monitoramento da Bacia do Rio Santa Maria, Rio Grande do Sul. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS, 2017.

Na Figura 6, observa-se a distribuição dos ingredientes ativos detectados nos pontos amostrais. O ponto próximo à foz do Rio Santa Maria (P3) apresentou o menor número de resíduos: somente do fungicida clorotalonil, grupo químico isoftalonitrila, indicando que não houve deslocamento dos agrotóxicos detectados dos demais pontos para sua foz no Rio Ibicuí. No ponto Ferrara – Ponte BR 392 (P7) se observou a mesma tendência do P3, menor detecção de resíduos de princípios ativos. Nos demais pontos (P1, P2, P4, P5 e P6), há um maior número de detecções de resíduos, sendo do inseticida metamidofós a concentração máxima encontrada. Outro aspecto importante a considerar, nesse ambiente, é o relevo do solo, suavemente ondulado, que pode influenciar o movimento dos agrotóxicos ao longo da superfície, que, juntamente com o escoamento da água de chuva ou o vento, podem chegar até a superfície de águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade (LAVORENTI, 1996).

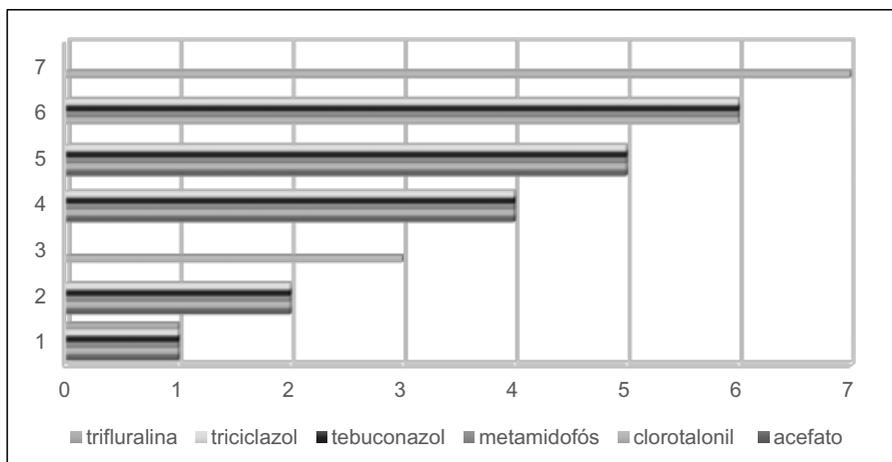


Figura 6. Distribuição dos ingredientes ativos detectados nos pontos amostrais do monitoramento da Bacia do Rio Santa Maria, Rio Grande do Sul. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS, 2017.

Tratando-se da representatividade do ingrediente ativo metamidofós no total de resíduos de agrotóxicos detectados (Figura 7), observa-se um percentual de 44%, provavelmente em função do emprego desse inseticida em culturas de grãos na Bacia do Rio Santa Maria. Isso pode ser evidenciado no registro de ingredientes ativos para uso em culturas de grãos do Agrofit (BRASIL, 2017b).

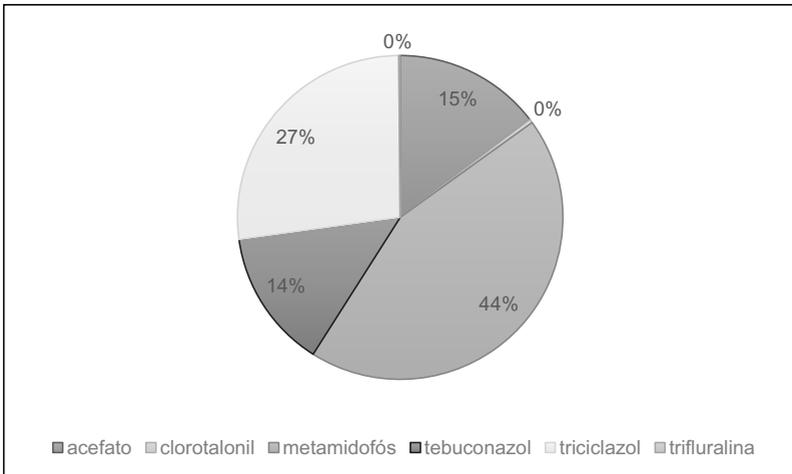


Figura 7. Representatividade do ingrediente ativo metamidofós no total dos agrotóxicos detectados na Bacia do Rio Santa Maria, Rio Grande do Sul. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS, 2017

Com relação aos ingredientes ativos registrados no Agrofit/ Mapa (Tabela 3), para uso em culturas de grãos, detectados no monitoramento, pode-se inferir que o fungicida tebuconazol tem maior frequência de aplicações nessas culturas e, conseqüentemente, maior probabilidade de ser encontrado como contaminante de águas. No Programa de Análise de Resíduos em Alimentos (PARA) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), período monitorado de 2013-2015 (ANVISA, 2017), tebuconazol apresentou alto índice de detecções em arroz (228 amostras), indicando o uso contínuo desse inseticida nas lavouras de arroz no Brasil. Além disso, com o aumento da área de cultivo de soja nessa região, considerando-se os tratamentos fitossanitários como suporte para o seu desenvolvimento, podem ter sido gerados resíduos de tebuconazol nas águas superficiais do Rio Santa Maria. A presença de resíduos de inseticidas em mananciais hídricos corrobora com resultados de monitoramento realizado nas águas do canal São Gonçalo e do rio

Piratini, localizados na região sul do Rio Grande do Sul, quando foram detectados resíduos de carbofurano e fipronil com alta frequência, indicando que há transferência de inseticidas aplicados via aplicação aérea e tratamentos de sementes, respectivamente, para corpos hídricos. Na Tabela 3 é possível observar também que o acefato, que esteve presente em 15% das amostras analisadas (Figura 6), de uso registrado para a cultura da soja, inseticida organofosforado sendo metamidofós seu principal produto de degradação (ANVISA, 2017), apresenta alta solubilidade em água e baixa retenção pelos colóides do solo (MARCHETTI; LUCHINI, 2004), evidenciando a sua detecção em águas superficiais.

Os resultados obtidos nesta investigação indicam a necessidade de continuidade do monitoramento de agrotóxicos e metabólitos nas águas da Bacia do Rio Santa Maria, considerando-se os mesmos pontos amostrais, nos períodos de safras agrícolas de grãos e, após a colheita, na estação de chuvas (inverno).

Tabela 3. Relação de ingredientes ativos registrados no Agrofit/Mapa, para uso em culturas grãos, detectados em monitoramento na Bacia do Rio Santa Maria, no Rio Grande do Sul.

Ingrediente Ativo	Classe	Grupo Químico	Arroz	Milho	Soja
1- acefato	acaricida/inseticida	organofosforado	N	N	S
2 - clorotalonil	fungicida	isoflotalonitrila	S	N	S
3 - metamidofós	acaricida/inseticida	organofosforado	P	P	P
4 - tebuconazol	fungicida	triazol	S	S	S
5 - triciclazol	fungicida	benzotiazol	S	N	N
6 - trifluralina	herbicida	dinitroanilina	S	S	S

S = Sim, N = Não P = proibido Fonte: AGROFIT (Mapa, 2017)

Conclusões

O monitoramento de resíduos de agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, no período de desenvolvimento reprodutivo das culturas de grãos, evidencia concentrações detectáveis de fungicidas e inseticidas nas águas desse manancial hídrico.

Resíduos de acefato, clorotalonil, metamidofós, tebuconazol e triciclazol apresentam o maior índice de detecções nas águas do Arroio Poncho Verde, do ponto de captação para consumo humano do Rio Santa Maria (Fazenda Rincão do Poncho Verde), do Rio Santa Maria (Passo Fundo) e do Rio Santa Maria (Bento Rengo).

Águas localizadas próximas da foz do Rio Santa Maria e do Rio Santa Maria [Ferraria – Ponte BR 392) apresentam menor detecção de resíduos de agrotóxicos, unicamente do fungicida clorotalonil.

Há evidência quanto à necessidade de se adotar o Manejo Integrado de Pragas nas lavouras de grãos cultivadas na área da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria e medidas mitigadoras de impacto ambiental, como as Boas Práticas Agrícolas.

É recomendada a avaliação de risco ambiental (ARA) dos agrotóxicos detectados em concentrações acima do limite máximo permitido, visando prevenir impactos que possam causar sobre ecossistemas aquáticos e à exposição humana às águas da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos assistentes Claudinei Bonemann Rosso e Elton Rogério Nolasco, da Embrapa Clima Temperado, pelo auxílio na realização deste trabalho.

Referências

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatórios do Programa. Íntegra do Relatório 2013-2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8>. Acesso em: 23 out. 2017.

ARMBRUSTER, D. A.; PRY, T. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation.

Clinical Biochemist Reviews, Austrália, v. 29, n. 1, p. 49-52, ago 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n° 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 25 set. 2017a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Sistemas. **Agrofit**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/servicos-e-sistemas/sistemas/agrofit>>. Acesso em: 23 out. 2017b.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde.

Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano.

Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2006. 212 p. (Série B. Textos Básicos de Saúde).

CEE (Comunidade Econômica Européia). Directiva 80/778/CEE relativa a qualidade de águas destinadas ao consumo humano. Jornal Oficial da Comunidade Européia, n. L299, 20 p., 1980.

COMITÊ de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria.

Histórico. Disponível em: <<http://www.comiteriosantamaria.com.br/historico>>. Acesso em 30 out. 2017.

EPA. US Environmental Protection Agency. **Ground Water and Drinking**

Water: Table of Regulated Drinking Water Contaminants. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants>>. Acesso em: 25 out. 2017.

FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz

Roessler). UO70 Santa Maria. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/bacia_uru_santamaria.asp>

Acesso em: 30 out. 2017.

GRISOLIA, C. K. **Agrotóxicos:** mutações, reprodução e câncer. Brasília,

DF: Universidade de Brasília, 2005. 392 p.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO,

D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R.

Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande**, v. 12, n. 6, p. 632–637, 2008, abr. 2008.

IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil**: uma abordagem ambiental. Brasília, DF: Ibama, 2010. 84 p.

MARCHETTI, M.; LUCHINI, L. C. Sorção e mineralização do inseticida acefato em solo. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 14, p. 61-72, jan./dez. 2004.

MATTOS, M. L. T.; DESCHAMPS, F. C.; **Monitoramento ambiental de agrotóxicos em águas de lavouras de arroz irrigado no sistema pré-germinado**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2003. (Embrapa Clima Temperado. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 4).

MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. da S.; NUNES, C. D. M. Applicability of monitoring in the indication of the quality of water resources in agroecosystems where is practised integrated production of rice. In: CONGRESSO MUNDIAL DA ÁGUA, 14., 2011, Porto de Galinhas. **Gerenciamento adaptativo da água**: Olhando para o Futuro: anais. [Porto de Galinhas]: IWRA/Secretaria de Recursos Hídricos e Energéticos do Estado de Pernambuco, 2011.

MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. da S.; NUNES, C. D. M.; MOURA NETO, F. P.; MAGALHAES JUNIOR, A. M. de; PETRINI, J. A.; SANTOS, I. B. dos. **Monitoramento de agrotóxicos em áreas piloto da produção integrada de arroz irrigado na planície costeira externa e fronteira oeste do Rio Grande do Sul**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2008. (Embrapa Clima Temperado. Comunicado Técnico, 197).

MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. C. R.; DIAS, S. L. P.; PRATA, F.; CAMARGO, L. Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, PR, v. 12, p. 143-154, jan./dez. 2002.

RIO GRANDE DO SUL. SEMA (Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável). **Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Sul**. UO70 Rio Santa Maria. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/u070-bacia-hidrografica-do-rio-santa-maria>. Acesso em: 30 out. 2017.

SILVA, D. D. da; PRUSKI, F. F. (Ed.). **Gestão dos recursos hídricos: aspectos legais, econômicos, e sociais**. Brasília, DF: Secretaria de Recursos Hídricos; Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa; Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2000. 659 p.

SILVA, D. R. O. da; AVILA, L. A. D.; 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**, Santa Maria, v. 39, n.9, p. 2383-2389, dez, 2009.

Embrapa

Clima Temperado

MINISTÉRIO DA
**AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO**



CGPE 14240