

VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA OCORRÊNCIA DE HERBICIDAS NO RIO IPOJUCA, PERNAMBUCO

Adson da Silva Gomes Ferreira¹; Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior^{2}*

Resumo – A atividade canavieira ao longo do rio Ipojuca, em Pernambuco, tem sido foco de preocupação devido à possibilidade de contaminação ambiental do estuário da região por agrotóxicos. Assim, este trabalho investigou a ocorrência espaço-temporal de agrotóxicos nas águas do rio Ipojuca com vistas à proteção ambiental. Os estudos foram realizados em maio, junho, outubro e novembro de 2012 por amostragem da água do rio Ipojuca em diferentes localizações geográficas. Foi empregada a técnica de LC-MS/MS para determinação dos agrotóxicos. Os resultados revelaram ametrina e diuron nas águas do rio. Os níveis de diuron variaram no espaço-tempo de 0,04 à 1,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (maio), 0,05 à 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (junho), 0,01 à 0,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (outubro) e 0,02 à 0,06 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (novembro), ao contrário dos níveis de ametrina que se mantiveram relativamente homogêneos, variando: 0,02 à 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (maio), 0,01 à 0,06 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (junho), 0,02 à 0,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (outubro) e de 0,015 à 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (novembro). Os herbicidas encontrados não estão contemplados na lista de agrotóxicos monitorados pelo CONAMA 357/2005. Apenas o diuron tem limite estabelecido na Portaria MS 2914/2011 (90 $\mu\text{g.L}^{-1}$), a presença desses compostos nas águas do rio Ipojuca pode comprometer o ecossistema estuarino da região, contaminando seus peixes e crustáceos.

Palavras-Chave: Agrotóxicos, água, cana-de-açúcar.

ESPATIO-TEMPORAL OCCURENCY OF HERBICIDES IN THE IPOJUCA RIVER, PERNAMBUCO

Abstract – The sugarcane industry along the river Ipojuca, Pernambuco, has been the focus of concern due to the possibility of environmental contamination by pesticides estuary region. This study investigated the spatiotemporal occurrence of pesticides in river water Ipojuca aiming at environmental protection. The studies were conducted in May, June, October and November 2012 on a sample of river water Ipojuca in different geographical locations. LC-MS/MS was employed for determination of pesticides. The results revealed Ametrin and Diuron in the river. The levels of Diuron ranged in space-time of 0.04 to 1.4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (May), 0.05 to 0.1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (June), 0.01 to 0.05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (October) and 0.02 to 0.06 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (November), unlike Ametrin levels remained relatively homogeneous, varying: 0.02 to 0.03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (May), 0.01 to 0.06 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (June), 0.02 to 0.04 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (October) and 0.015 to 0.03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (November). Herbicides found are not included in the list of pesticides monitored by CONAMA 357/2005. Only Diuron have established limit on the Act. MS 914/2011 (90 $\mu\text{g.L}^{-1}$), the presence of these compounds in the Ipojuca river can jeopardize the region's estuarine ecosystem, contaminating their fish and crustaceans.

Keywords – Pesticides, water, sugarcane.

1. INTRODUÇÃO

¹ Afiliação: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Instituto de Tecnologia de Pernambuco, adsonfederal@gmail.com

² Afiliação: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Instituto de Tecnologia de Pernambuco, eden@itep.br

De acordo com Losada, Feitosa e Lins (2003) e Souza (2004), há um bom tempo, os estuários e áreas costeiras brasileiras vêm sofrendo impactos ambientais, levando, dessa maneira, a uma gradativa diminuição de biodiversidade, fazendo com que haja uma redução na oferta de seus recursos alimentares.

Em Pernambuco, construção do Complexo Industrial e Portuário de Suape e a intensa atividade canavieira ao longo do rio Ipojuca modificaram as características ecológicas no estuário do rio Ipojuca.

O município de Ipojuca, situado na zona da mata sul do Estado de Pernambuco, produz cerca de 60.000 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ de cana-de-açúcar (IBGE, 2013). Um dos principais problemas relacionados à cultura da cana-de-açúcar são as plantas daninhas, pois essas competem durante a fase de crescimento. Os herbicidas se inserem, nesse contexto, para solucionar o surgimento de pragas e plantas daninhas, evitando prejuízos na cultura.

Dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola - SINDAG (2012) informam que entre 2001 e 2011 a venda de agrotóxicos no país saltou de pouco mais de US\$ 2 bilhões para mais de US\$ 8,5 bilhões, se tornando o maior consumidor mundial de pesticidas. Na última década, o uso de agrotóxicos no Brasil assumiu proporções assustadoras. Desse modo, os agrotóxicos se apresentam como substâncias cada vez mais utilizadas na agricultura.

Os agrotóxicos, quando aplicados sobre os campos de cultivo, podem atingir os corpos d'água diretamente, através da água da chuva e da irrigação, ou indiretamente através da percolação no solo, chegando aos lençóis freáticos. Outras formas de contaminação indireta podem ocorrer através da volatilização dos compostos aplicados nos cultivos e pela formação de poeira de solo contaminado e/ou pulverização de pesticidas, que podem ser transportados por correntes aéreas e se depositarem no solo e na água, distantes das áreas onde foram originalmente usados (ARIAS et al., 2007).

Dessa forma, com a intensificação do uso da água do Rio Ipojuca tem-se vislumbrado, nos últimos anos, uma crescente preocupação com o gerenciamento desse corpo hídrico, principalmente quanto à proximidade com a área estuarina.

Assim, em consonância com estudos já realizados na região, especialmente no estuário do rio Ipojuca, e que o diagnóstico do uso de agrotóxicos no cultivo da cana-de-açúcar nessa área é ferramenta primordial para um gerenciamento adequado das atividades agrícolas e otimização dos

processos de monitoramento de resíduos de agrotóxicos, além da caracterização espaço-temporal da exposição a esses compostos e qualidade da água, este trabalho objetivou avaliar a ocorrência espaço-temporal de agrotóxicos nas águas do rio Ipojuca.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo e amostragem

O local escolhido para o estudo situa-se nos limítrofes da cidade de Ipojuca e próxima ao estuário do rio Ipojuca, no estado de Pernambuco (Figura 1a). A área escolhida para este estudo está situada nos limítrofes da cidade de Ipojuca, Mesorregião Metropolitana do Recife, no trecho inferior da bacia do rio Ipojuca (Figura 1a). Historicamente, essa região tem sido utilizada para aportar grandes plantações de cana-de-açúcar e nos últimos anos tem sofrido diversas alterações, especialmente em seu estuário, em decorrência da instalação do Complexo Industrial e Portuário de Suape, da atividade turística na região e da especulação imobiliária.

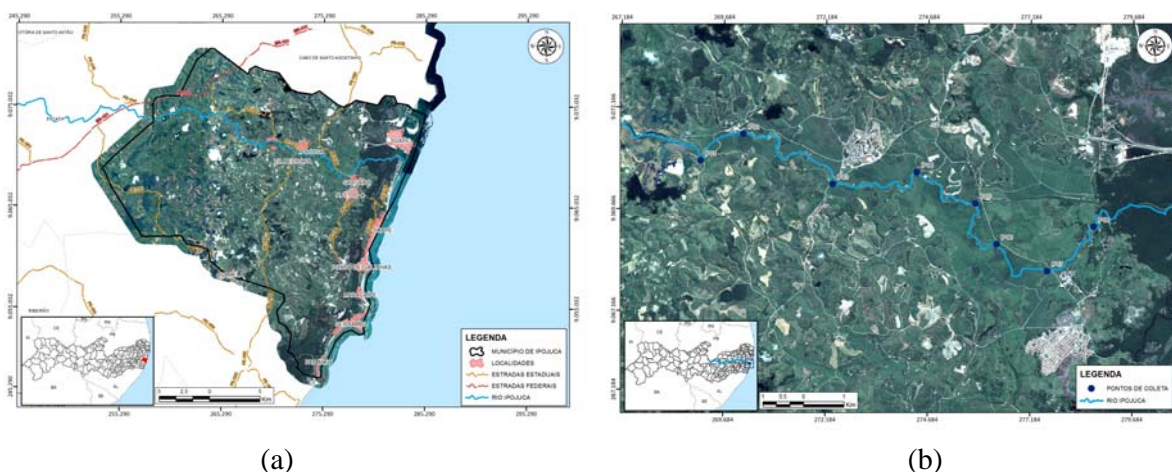


Figura 1. (a) Localização do município de Ipojuca e (b) das estações de coleta no rio Ipojuca, Pernambuco.

As estações de coleta de água, todas georreferenciadas, foram selecionadas nas áreas de planície, onde o acesso foi possível de barco ou carro, e definidas através dos seguintes critérios: maior probabilidade de impacto agrícola pelo cultivo da cana-de-açúcar ou pela indústria sucroalcooleira e pela proximidade com a região estuarina no rio Ipojuca (Figura 1b e Tabela 1).

Tabela 1. Localização das estações de coleta no Estuário do Rio Ipojuca

Sigla	Coordenadas geográficas (UTM)	
IP01	25S269123.41E	9070859.90N
IP02	25S270164.80E	9071524.81N
IP03	25S272353.40E	9070296.45N
IP04	25S274408.30E	9070598.20N
IP05	25S275840.45E	9069841.24N
IP06	25S276365.24E	9068835.26N
IP07	25S277602.69E	9068183.64N
IP08	25S278730.40E	9069270.20N

As amostras de água do rio Ipojuca foram coletadas superficialmente e pontualmente a uma profundidade de 30 cm da lâmina d'água com garrafa de Van Dorn e colocadas em frascos de vidro âmbar de 4L. Foram realizadas coletas nos meses de maio, junho, outubro e novembro de 2012. Para a frequência de amostragem foram considerados os períodos seco (meses de maio e junho) e chuvoso (outubro e novembro) além do período de cultivo de cana-de-açúcar na região.

2.2 Extração de agrotóxicos em água

O método aplicado neste trabalho para determinação de agrotóxicos em água foi o adotado pela Agência Ambiental Americana (EPA 525.2) com modificações do procedimento pelo LabTox/ITEP (Recife-PE), onde foram realizadas as análises, para adequar a técnica de LC-MS/MS (Cromatografia Líquida com detector de massas acoplado). A extração dos agrotóxicos foi procedida a partir de 500 mL da amostra de água onde foram adicionados 2,5 mL de metanol grau HPLC (Merck, Darmstadt, Alemanha) e 0,5 mL de solução de ácido nítrico 32,5% grau ACS (Merck, Darmstadt, Alemanha). As amostras então foram passadas em disco de C18 (EMPORE DISK C18) de 47 mm de diâmetro (Sigma Aldrich, USA). Em seguida a membrana foi transferida para um tubo de centrifuga onde foram adicionados 10 mL de acetonitrila grau HPLC (Merck, Darmstadt, Alemanha). A amostra foi centrifugada à 6000g e do sobrenadante foi retirado 1 mL para análise em LC-MS/MS (Waters[®], series Allience HTe Quattro Premier). Foram analisados 480 agrotóxicos, dentre herbicidas, fungicida, piretróides, inseticida e carbamatos. Detalhes das condições cromatográficas e analíticas são detalhadas em Silva et al. (2011).

3. RESULTADOS E DISSCUÃO

3.1 Resíduos de agrotóxicos

Os resultados das análises da água superficial do rio Ipojuca revelaram a presença dos herbicidas diuron e ametrina. Houve uma predominância da ocorrência de diuron, onde os níveis mais elevados desse herbicida foram observados nos meses chuvosos, com concentração média de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ em maio e $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ em junho. No período seco, a maior concentração de diuron detectada ocorreu no ponto IP01, ponto mais distante do estuário, em ambos os meses ($0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ em outubro e $0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$ em novembro) (Figura 2a e 2b).

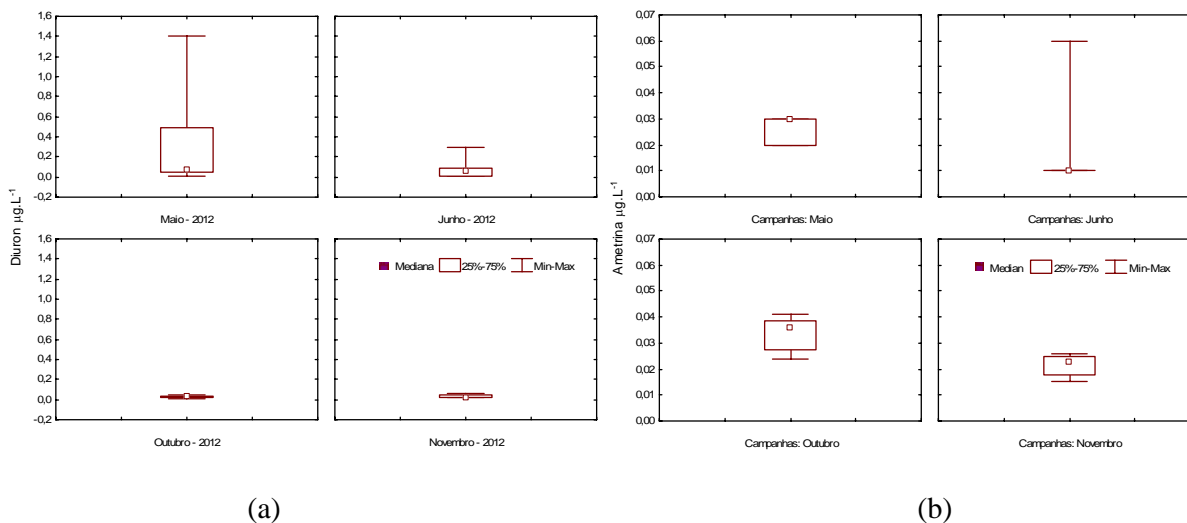


Figura 02. Variação temporal e espacial da concentração de diuron (a) e ametrina (b) em amostras de água do rio Ipojuca, Pernambuco.

No tocante ao herbicida ametrina, durante o mês de junho (período chuvoso), no ponto IP04 foi observada a sua concentração mais elevada ($0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$). Adicionalmente, nos outros pontos, foram encontrados níveis desse agrotóxico mais baixos (Figura 2b).

As concentrações de diuron encontradas no presente trabalho atendem a legislação USEPA (2009) e a Portaria n°. 2914/2011/MS de potabilidade de água. Para legislação europeia (Diretiva 98/83/CE), se encontram em desacordo nos pontos IP03 ($0,33 \mu\text{g.L}^{-1}$ em junho), IP04 ($1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ em maio) e IP05 ($0,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ em maio), apresentando concentrações mais elevadas do que permitido. Embora que o diuron apresente, neste estudo, concentrações muito menores que as permitidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency) e pela Portaria do Ministério da Saúde do Brasil n° 2914/2011 faz-se necessário

ênfazer novos estudos e a discuss3o sobre os n3veis de res3duos para assim implantar novos regulamentos.

Para a Ametrina, das legislaç3es estudadas, n3o h3 norma regulamentadora para potabilidade de 3gua no Brasil e nos Estados Unidos. Na Uni3o Europeia, o pesticida seria regulado pela mesma legislaç3o (Diretiva 98/83/CE). Entretanto, no presente estudo, as concentraç3es de ametrina estiveram dentro da norma permitida para n3veis europeus. A Resoluç3o CONAMA n3. 357/2005 e o Guia OMS (2011) n3o contemplam n3veis de res3duos para diuron e ametrina.

Predominantemente, as amostras das 3guas superficiais no estu3rio do rio Ipojuca apresentaram m3dias das concentraç3es dos pesticidas maiores para diuron do que a ametrina, em ambos os per3odos, chuvosos e secos. Ademais, as concentraç3es m3dias de diuron se apresentaram maior no per3odo chuvoso do que no per3odo seco.

Os n3veis dos herbicidas encontrados podem ter variado conforme sua aplicaç3o durante o per3odo de cultivo na monocultura da cana de aç3car conforme determinado por MOURA et al. (2010). Marques (2005) corrobora com os dados apresentados para diuron, informando que a sazonalidade influencia a qualidade da 3gua atrav3s do aumento da concentraç3o de agrot3xicos nas 3guas superficiais no per3odo chuvoso.

As caracter3sticas f3sico-qu3micas dos agrot3xicos tamb3m podem ter influenciado os n3veis de res3duos. O diuron pertencente ao grupo qu3mico das ur3ias substitu3das se apresenta com amplo espectro de aç3o e alta persist3ncia, sendo n3o vol3til e n3o i3nico (MATALLO et al., 2008). A ametrina por sua vez caracteriza-se por ser uma s-triazina razoavelmente est3vel, que apresenta meia-vida de 20 a 100 dias e persistente em 3gua (CABRAL et al., 2003). Nos 3ltimos anos, estudos t3m mostrado a presenç3a desses herbicidas em 3guas fluviais a exemplo de Britto et al. (2012) e Hermosin et al. (2013).

4. CONCLUS3O

O estudo permitiu concluir que a 3rea em estudo apresentou res3duos de agrot3xicos nas 3guas do estu3rio do rio Ipojuca, sendo detectados os herbicidas diuron e ametrina. Os n3veis de res3duos de diuron atenderam a legislaç3o USEPA (2009) e a Portaria MS n3. 2914/2011. No entanto, no per3odo chuvoso foram detectadas concentraç3es mais elevadas do que permitido pela legislaç3o europeia Diretiva 98/83/CE. Para as concentraç3es de ametrina infere-se que est3o dentro da norma Diretiva 98/83/CE, n3o havendo regulamentaç3o para as demais portarias citadas. Ambos os agrot3xicos n3o s3o contemplados pela CONAMA 357-2005, recomendando-se a inclus3o dos

mesmos numa futura revisão dessa resolução. Verificou-se também que a sazonalidade influenciou na qualidade da água do rio Ipojuca devido ao uso desses pesticidas durante o período de cultivo da cana-de-açúcar ou pelas próprias características dos pesticidas encontrados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Agrotóxicos e Contaminantes em Alimentos e Bebidas Alcoólicas – LabTox/ITEP-OS pelo desenvolvimento deste trabalho e análises das amostras.

REFERÊNCIAS

ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBUQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. M.; EGLER, M.; MUGNAI, R.; BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. *Ciência e Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 12, p. 61-72, 2007.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, **Diário Oficial de República Federativa do Brasil**, de 18 de março de 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, **Diário Oficial de República Federativa do Brasil**, de 13 de Dezembro de 2011.

BRITTO, F.B.; VASCO, A.N.; PEREIRA, A.P.S; MÉLLO JÚNIOR, A.V.; NOGUEIRA, L.C. Herbicidas no alto rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**, v.43, n.2, pp. 390-398, 2012.

CABRAL, M.F.; SOUZA, D.; ALVES, C.R.; MACHADO, S.A.S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, v.28, n.2, pp. 41-47, 2003.

Comunidade Europeia. Directiva 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, L 330, 1998.

EPA. Method 525.2 - Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sam/pdfs/EPA-525.2.pdf>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2013.

HERMOSIN, M.C.; CALDERON, M.J.; REAL, M.; CORNEJO, J. Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v.164, n.1, pp. 229-243, jan. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE cidades comparativo:** cana-de-açúcar: lavoura temporária. Brasília, DF, 2013. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/link.php?codmun=260720>>. Acesso em: 22 fev. 2013.

MARQUES, M. N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo.** Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade. 218p. Tese (Doutorado) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares da Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

MATALLO, M.B.; LUCHINI, L.C.; GOMES, M.A.F. ; SPADOTTO, C.A. ; CERDEIRA, A.L. ; LACERDA, A.L.S. Aspectos do comportamento dos herbicidas diuron e tebutiuron em solos das áreas de recarga do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo. In: Marco Antonio Ferreira Gomes. (Org.). **Uso agrícola das áreas de afloramento do Aquífero Guarani no Brasil: Implicações para a água subterrânea e proposta de gestão com enfoque agroambiental.** Brasília-DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2008, v. 1, p. 1-417.

MOURA, G. B. D. A.; BASTOS, G. Q.; GIONGO, P. R.; LOPES, P. M. O.; MEDEIROS, S. R. R. D. Estimativas das condições hídricas em Ipojuca, região canavieira de Pernambuco. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 23, n. 3, p. 71-76, jul.-set., 2010.

SILVA, H.C.M.P.; SILVA, M.C.S.C.; SILVA, M.; CUNHA, A. N. ; ALBUQUERQUE JUNIOR, E.C.; TELLES, D.L.; ARAÚJO, A.C.P. Determination of pesticides in estuarine water using GC-ECD and LC-MSMS. In: 7th International Symposium of Mediterranean Group of Pesticide Research, Paolo Cabras, 2011, Thessaloniki - Greece. **Book of the**, 2011. v. 1. p. 116-116.

USEPA. United States Environmental Protection Agency Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. **Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.**, 2009.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO Library Cataloguing-in-Publication Data Guidelines for drinking-water quality.** 4 ed. 564p. 2011.