

## ANÁLISE DE HERBICIDAS EM CORPOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PRETO NO DISTRITO FEDERAL

Esmeralda Pereira de Araújo (\*), Nayara Luiz Pires, Daphne Heloisa de Freitas Muniz, Eloisa Dutra Caldas, Eduardo Cyrino Oliveira Filho

\* Faculdade de Planaltina, Universidade de Brasília, esmeraldaneta.a@gmail.com

### RESUMO

A importante bacia agrícola do Rio Preto no Distrito Federal não possui informações sobre a qualidade das águas dos seus corpos hídricos em relação aos agrotóxicos. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi analisar resíduos dos herbicidas glufosinato, glifosato e seu produto de degradação AMPA (ácido aminometilfosfônico), nas águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Preto. Um total de 38 amostras foram coletadas de 19 pontos em agosto e setembro de 2021, período de seca na região. Os analitos foram determinados por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS), com limite de quantificação de 0,002 a 0,0025 µg/L. Todos os agrotóxicos foram detectados, ao menos uma vez, em pelo menos uma amostra analisada. As concentrações detectadas de glifosato estavam em conformidade com a resolução Conama 357/05 para água das classes 1, 2 e 3, assim como glifosato e AMPA estavam em conformidade com o Valor Máximo Permitido (VMP) previsto na portaria nº 888/21, para consumo humano. As concentrações máximas de glifosato e AMPA também não apresentaram potenciais riscos para organismos aquáticos. Glufosinato não é um parâmetro previsto nessas instruções normativas e, para esse herbicida, não foram encontrados estudos sobre sua ecotoxicidade para organismos aquáticos. A continuidade deste monitoramento para avaliar se estas concentrações reduzem ou aumentam ao longo do tempo, principalmente no período de chuva, é necessária.

**PALAVRAS-CHAVE:** Agrotóxico, Contaminação, Corpos hídricos, Qualidade da água.

### INTRODUÇÃO

As nascentes do Rio Preto estão localizadas nas unidades federativas do Distrito Federal - DF e Goiás - GO, sendo seu uso e ocupação do solo no DF predominantemente agrícola, e sua porção localizada no estado de GO em sua maioria preservada (MAPBIOMAS, 2021). Grande parte da produção agrícola que atende a capital federal ocorre na Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP, Fig. 1A-B; CARNEIRO et al., 2007), que possui, porém, limitações edáficas e climáticas para a agricultura (BORGES et al., 2007), com solos ácidos e estação seca bem definida entre maio e setembro (REATTO et al., 2000). O desenvolvimento agrícola de forma intensiva nessa região ocorreu pelos usos de fertilizantes, corretivos, sistemas de irrigação por pivôs centrais (BORGES et al., 2007) e uso de agrotóxicos, como os herbicidas.

Quando manejados nas áreas agrícolas, os agrotóxicos podem atingir os corpos hídricos através, por exemplo, do escoamento superficial da água, de partículas do solo em processos erosivos e na deriva de suas gotículas durante a pulverização (OLIVER et al., 2012). No DF, estudos recentes mostram a presença do herbicida atrazina na bacia hidrográfica do Lago Paranoá (SODRÉ et al., 2018), assim como de glifosato e AMPA (ácido aminometilfosfônico) na bacia do Rio Samambaia (CORREIA et al., 2020). Contudo, a potencial contaminação por agrotóxicos da bacia agrícola do Rio Preto ainda é desconhecida e uma preocupação destacada no Plano de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos do Distrito Federal (DISTRITO FEDERAL, 2012).

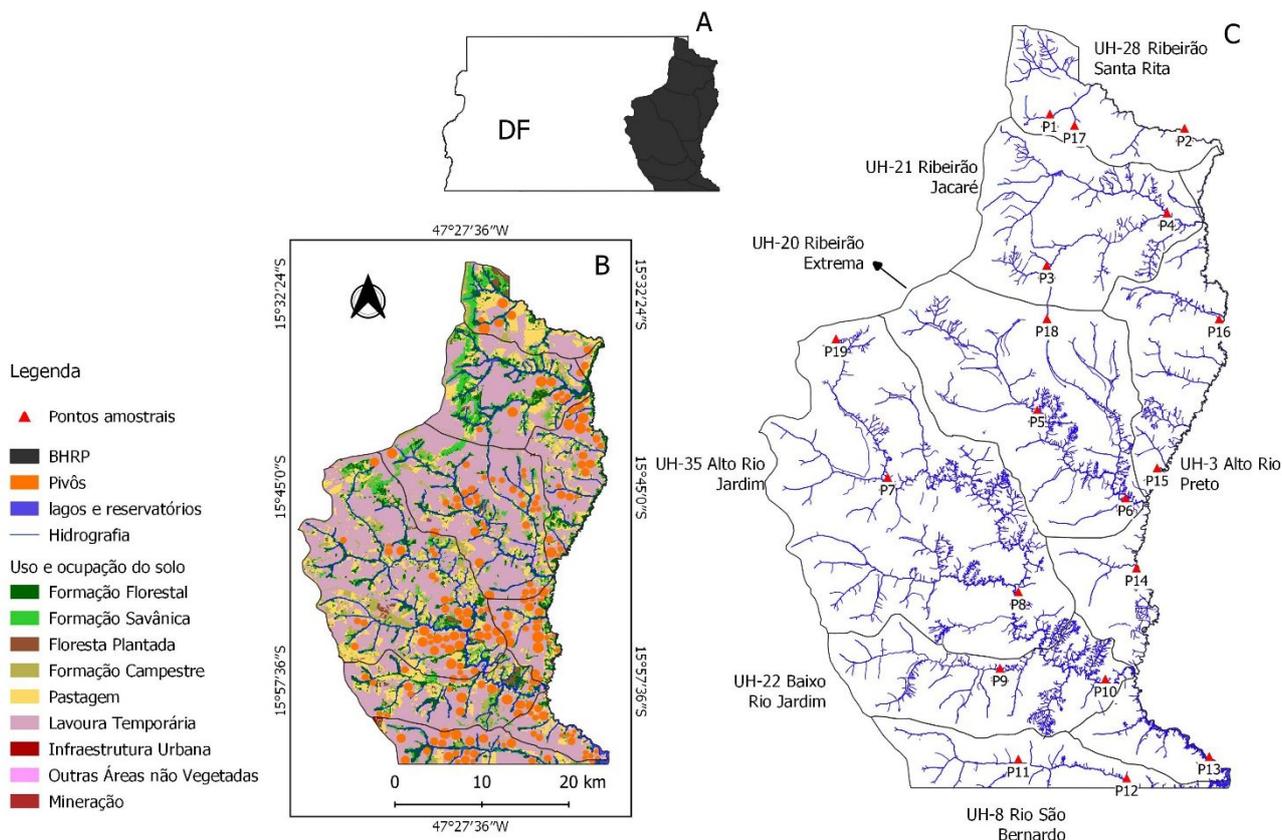
### OBJETIVO

Analisar resíduos dos herbicidas glufosinato, glifosato e AMPA em amostras de águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Preto no Distrito Federal.

### METODOLOGIA

#### Área de estudo e coleta das amostras

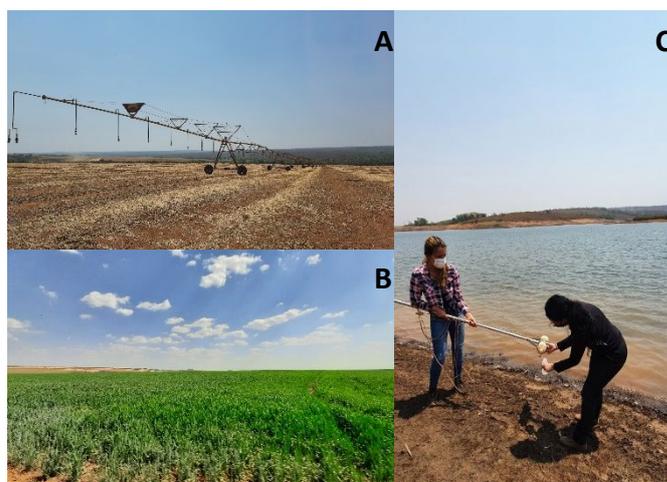
As amostras foram coletadas nos meses de agosto e setembro de 2021, período de seca, em 19 locais de sete Unidades Hidrográficas (UHs) da BHRP no Distrito Federal (Fig. 1C). Os pontos amostrais foram escolhidos devido ao uso e ocupação do solo desta bacia ser basicamente agrícola, com uso de sistema de irrigação por pivô central nas porções média e/ou baixa das UHs, com maior destaque nas regiões próximas ao Alto Rio Preto (UH-3; Fig. 1B e 2A), o que permite o cultivo durante o ano inteiro. Culturas como milho, soja, sorgo, feijão e trigo foram observadas em campo nesta região (Fig. 2B).



**Figura 1. A) Localização da BHRP no Distrito Federal; B) Uso e ocupação do solo e localização dos pivôs centrais; C) Unidades hidrográficas de estudo e localização dos pontos amostrais. Fonte: Mapbiomas (2021).**

### Coleta, preparação das amostras e procedimentos analíticos

As amostras foram coletadas com frascos de polietileno (350mL) com uso, em alguns pontos, de coletor tipo *van Dorn* (Fig. 2C). Sonda multiparamétrica Hq40d (Hach, USA) foi usada para medir temperatura, pH, condutividade e sólidos totais dissolvidos (TDS) em campo. A temperatura das amostras coletadas variou entre 19,8 a 29,6 °C, a condutividade entre 2,38-97,7 uS/cm, TDS entre 0,6-46,3 mg/L e pH entre 4,83-7,46.



**Figura 2. A) Sistema de irrigação por pivô central; B) Cultura de trigo plantada em área com uso de pivô central para irrigação; C) Coleta de água com coletor do tipo *van Dorn* no lago da UHE de Queimados (P13). Fonte: A e B - Esmeralda Pereira de Araújo; C - Diego Farias.**

No Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília (LabTox UnB) as amostras foram filtradas com microfibras PTFE de 0,45 µm (Millipore®) e, posteriormente, uma alíquota de 10 mL foi transferida para tubo falcon de 15mL. As amostras

foram levadas ao freezer em temperatura de  $-24^{\circ}\text{C}$ , liofilizadas e mantidas a  $-24^{\circ}\text{C}$  até o momento da análise dos herbicidas. As amostras foram ressuspensas em  $500\mu\text{L}$  de solução tampão (pH 2,9), agitadas em vórtex e filtradas com filtros PTFE de  $0,45\mu\text{m}$  (Millipore®) para *vials*, e analisadas em triplicata por LC-MS/MS (QTRAP 6500+ Sciex) com ionização por *electrospray*, e coluna Thermo Acclaim Trinity  $3\mu\text{m}$   $100\times 3\text{mm}$ . Os padrões analíticos de glufosinato (pureza 100%) e glifosato (pureza 98,20%) foram obtidos da AccuStandard, e o de AMPA (pureza 98%) da empresa Aldrich®. O método foi validado com LOQ de  $0,0025\mu\text{g/L}$  para glufosinato e  $0,002\mu\text{g/L}$  para glifosato e AMPA.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aproximadamente 58% das 38 amostras analisadas continham resíduos de algum dos herbicidas investigados, o que indica que esses herbicidas foram utilizados nas lavouras e atingiram a água superficial da BHRP por alguma de suas formas de deslocamento. As amostras com maiores concentrações dos herbicidas foram coletadas no Córrego Vargem de Trás (P1), Ribeirão Santa Rita (P2), Rio Jardim (P8), Córrego São Bernardo (P12) e Rio Preto (P13-P16), que é o corpo hídrico receptor das demais unidades hidrográficas e também o que possui maior número de pivôs centrais em seu entorno (Fig. 1 e 3). Nenhum agrotóxico foi encontrado nos pontos P3, P5, P7 e P17-18 (<LOQ).

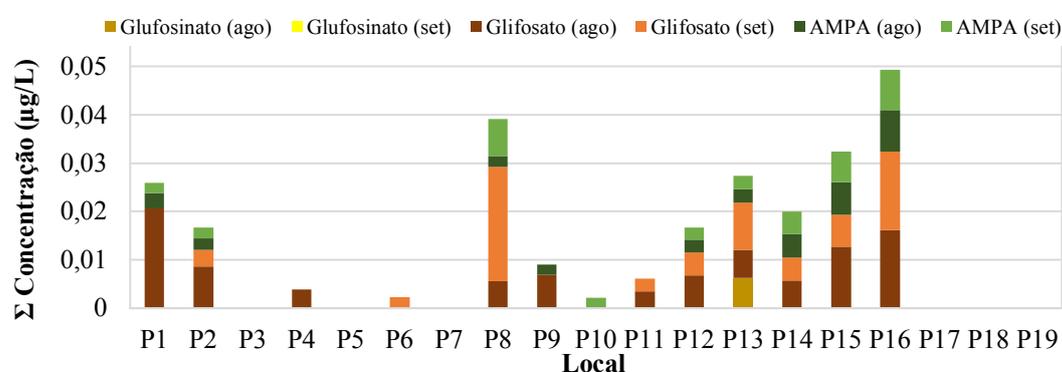


Figura 3: Ocorrência e concentração dos agrotóxicos por ponto monitorado.

Glufosinato foi quantificado apenas na amostra do lago da UHE de Queimados no Rio Preto ( $0,006\mu\text{g/L}$ ; P13; Tab. 1), coletada em agosto de 2021. A maior concentração de glifosato foi de  $0,024\mu\text{g/L}$ , no Rio Jardim (P8), e a de AMPA foi de  $0,009\mu\text{g/L}$ , detectada no Rio Preto (P16), ambas também no mês de agosto. Para os compostos observados em instrumentos normativos, as concentrações de glifosato estão em conformidade com a resolução Conama 357/05, sobre classificação e enquadramento de corpos hídricos, que estabelece  $65\mu\text{g/L}$  para classes de corpos hídricos 1 e 2 e  $280\mu\text{g/L}$  para classe 3; assim como também glifosato e AMPA ( $500\mu\text{g/L}$ ) estão em conformidade com a Portaria n° 888 de 2021, sobre potabilidade da água para consumo humano.

Tabela 1. Concentrações média ( $\mu\text{g/L}$ ) de glufosinato, glifosato e AMPA nas águas superficiais da BHRP no Distrito Federal. LOQ de  $0,0025\mu\text{g/L}$  para glufosinato e  $0,002\mu\text{g/L}$  para glifosato e AMPA.

Local	Glufosinato		Glifosato		AMPA	
	Ago	Set	Ago	Set	Ago	Set
P1 - represa no Córrego Vargem de Trás	<LOQ	<LOQ	0.021	<LOQ	0.003	0.002
P2 - Ribeirão Santa Rita	<LOQ	<LOQ	0.009	0.004	0.002	0.002
P4 - Ribeirão Jacaré	<LOQ	<LOQ	0.004	<LOQ	<LOQ	<LOQ
P6 - Ribeirão Extrema	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.002	<LOQ	<LOQ
P8 - Rio Jardim	<LOQ	<LOQ	0.006	0.024	0.002	0.008
P9 - Córrego Lamarão	<LOQ	<LOQ	0.007	<LOQ	0.002	<LOQ
P10 - Rio Jardim	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.002
P11 - represa no Córrego São Bernardo	<LOQ	<LOQ	0.004	0.003	<LOQ	<LOQ
P12 - Córrego São Bernardo	<LOQ	<LOQ	0.007	0.005	0.003	0.003
P13 - Lago do Rio Preto	0,006	<LOQ	0.006	0.010	0.003	0.003
P14 - Rio Preto	<LOQ	<LOQ	0.006	0.005	0.005	0.005
P15 - Rio Preto	<LOQ	<LOQ	0.013	0.007	0.007	0.006

Local	Glufosinato		Glifosato		AMPA	
	Ago	Set	Ago	Set	Ago	Set
P16 - Rio Preto	<LOQ	<LOQ	0.016	0.016	0.009	0.008

Quanto à ecotoxicidade para organismos aquáticos, a concentração letal (CL<sub>50</sub>; 7d) de glifosato para a macrófita *Azolla caroliniana* é de 23660 µg/L (Silva et al. 2012) e de 7300 µg/L para o peixe *Rhamdia quelen* (KREUTZ et al., 2008). Para AMPA, a concentração efetiva (CE<sub>50</sub>; 72h) para crescimento da microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*, e a CE<sub>50</sub> (48h) para imobilidade do crustáceo *Daphnia magna*, é >100000 µg/L (POI et al., 2018). Esses dados indicam que nas concentrações máximas detectadas neste estudo (Tab. 1), glifosato e AMPA não apresentam riscos para essas espécies aquáticas. Dados ecotoxicológicos não foram encontrados para glufosinato.

## CONCLUSÃO

Glufosinato, glifosato e AMPA foram detectados nas amostras de águas superficiais da BHRP no DF indicando que estes corpos hídricos são sumidouros ambientais para esses agrotóxicos pulverizados em campo. Embora as concentrações detectadas estejam em conformidade com as instruções normativas e, possivelmente, não apresentem ecotoxicidade para organismos aquáticos, a continuidade do monitoramento se faz necessária para avaliar se essas concentrações se mantêm, reduzem ou aumentam ao longo do tempo. Este estudo contribui com informações sobre agrotóxicos nas águas superficiais dessa importante bacia agrícola e pode auxiliar na gestão desses recursos hídricos no Distrito Federal e à sua jusante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Borges, M.E.S., Soares, F.S., Carvalho Junior, O.A., Martins, E.S., Guimarães, R.F., Gomes, R.A.T. **Relação dos compartimentos geomorfológicos com o uso agrícola na Bacia do Rio Preto.** Espaço & Geografia, v. 10, n. 2, p. 453–476, 2007.
- Carneiro, P.J.R., Maldaner, V.I., Alves, P.F., Queirós, I.A., Mauriz, T.V., Pacheco, R.F. **Evolução do uso da água na Bacia do Rio Preto no Distrito Federal.** Espaço & Geografia, v. 10, n. 2, p. 325–353, 2007.
- Chopra, A.K., Sharma, M.K., Chamoli, S. **Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system-an overview.** Environmental Monitoring and Assessment, v. 173, n. 1–4, p. 905–916, 2011.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005.** Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nos corpos receptores e dá outras providências.
- Correia, N.M., Carbonari, C.A., Velini, E.D. **Detection of herbicides in water bodies of the Samambaia River sub-basin in the Federal District and eastern Goias.** Journal of Environmental Science and Health, Part B., v. 54, n. 12, 2020.
- Distrito Federal. **Plano de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos do Distrito Federal.** 2012
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). **Habituação e meio ambiente: assentamentos urbanos precários.** Anais do Seminário de Avaliação de Projetos IPT. São Paulo: IPT, 2002.
- Kreutz, L.C., Barcellos, L.J.G., Silva, T.O., Anziliero, D., Martins, D., Lorenson, M., Marteninghe, A., Silva, L.B. **Acute toxicity test of agricultural pesticides on silver catfish (*Rhamdia quelen*) fingerlings.** Ciência Rural, v.38, n.4, p.1050-1055, jul, 2008.
- Malheiros, R., Campos, A.C., Oliveira, D.G., Souza, H.A. **Utilização de resíduos orgânicos por meio da compostagem como metodologia de ensino de Gestão e Educação Ambiental.** Anais V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Belo Horizonte: IBEAS, 2014. Disponível em: <http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/VII-028.pdf>. Acesso: 15 de abril de 2016.
- Mapbiomas. **Projeto MapBiomas – Coleção [6.0] da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso de Solo do Brasil.** 2021. Disponível em: <http://mapbiomas.org/>. Acesso: 15 jul. 2021.
- Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, 4 de Maio de 2021.** Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.
- Oliver, D.P., Kookana, R.S., Anderson, J.S., Cox, J.W., Waller, N., Smith, L.H. **Off-site transport of pesticides in dissolved and particulate forms from two land uses in the Mt. Lofty Ranges, South Australia.** Agricultural Water Management, v. 106, p. 78–85, 2012.
- Poi, C.D., Costil, K., Bouchart, V., Halm-Lemeille, M.-P. **Toxicity assessment of five emerging pollutants, alone and in binary or ternary mixtures, towards three aquatic organisms.** Environmental Science Pollution Research v. 25, 6122–6134, 2018.
- Reatto, A., Correia, J.R., Spera, S.T., Chagas, C.S., Martins, E.S., Andahur, J.P., Godoy, M.J.S., Assad, M.L.C.L. **Levantamento semidetalhado dos solos da Bacia do Rio Jardim-DF, escala 1:50.000.** n. 18, p. 1–63, 2000.



- 
15. Sodré, F.F., Santana, J.S., Sampaio, T.R., Brandão, C.C.S. **Seasonal and spatial distribution of caffeine, atrazine, atenolol and deet in surface and drinking waters from the brazilian federal district.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 29, n. 9, p. 1854–1865, 2018.