

LIXIVIAÇÃO DE ATRAZINA EM SOLO EM ÁREA DE RECARGA DO AQUÍFERO GUARANI

Antonio Luiz Cerdeira¹, Maria Conceição Peres Young Pessoa², Neife Aparecida Guinaim dos Santos³ e Vera Lucia Lanchote⁴

¹ Eng^o Agrônomo, Ph.D., Pesquisador, Embrapa Meio Ambiente, C. P. 69, Jaguariúna, SP, Brasil, 13820-000 (cerdeira@cnpma.embrapa.br). Tel: 0-XX-19-3867-8771. Fax: 0-XX-19-3867-8740.

² Matemática Aplicada, Ph.D., Pesquisadora, Embrapa Meio Ambiente, C. P. 69, Jaguariúna, SP, Brasil, 13820-000

³ Farmacêutica, Técnica de Nível Superior, Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 14040-903

⁴ Farmacêutica, Ph.D. Professora, Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 14040-903

RESUMO

No aquífero Guarani, o maior e mais importante lençol de água subterrânea de toda a região centro-sul do país, encontra-se a microbacia do Córrego do Espriado, um dos seus pontos de recarga. Nesta área, existe predomínio de culturas, nas quais são utilizados herbicidas da família das triazinas e a presença de solo arenoso, que tornam a área vulnerável à lixiviação. Entre os produtos aplicados encontra-se a atrazina (2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-S-triazine). Devido as suas características físico-químicas, esse herbicida tem alto potencial de risco de movimentar-se para água subterrânea. Para avaliar a lixiviação da atrazina foram feitas amostragens de solo para análise física e de água superficial e subterrânea, durante os anos de 2000 a 2002, para análise de resíduo através de cromatografia líquida HPLC (High Performance Liquid Chromatography), e confirmadas com GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry). Apenas quatro amostras de água superficial apresentaram resíduos de atrazina. Destas, duas com 0,04; e as outras com 0,05 e 0,09 µg/L. Nas amostras de água subterrânea os resultados indicaram uma amostra contendo 0,03 µg/L de atrazina. Entretanto, nenhuma delas foi confirmada pelo GC-MS, não indicando resíduos. A presente avaliação contou também com o uso do simulador de sistemas CMLS-94 "Chemical Movement in Layered Soils". O simulador também mostrou que a atrazina não atinge profundidades comprometedoras para a qualidade do aquífero.

Palavras-chave: Água, Brasil, Dinâmica, herbicida.

Atrazine leaching in water in a recharge area of Guarany aquifer in Brazil.

ABSTRACT

The Espriado watershed is located on a recharge area of the Guarany aquifer, the most important source of groundwater in South Central Brazil. The presence of crops in which herbicides of triazine group are used and sandy soils make the area vulnerable to leaching. One of the herbicide used is atrazine (2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-S-triazine). Due to its physical and chemical characteristics, atrazine has a high potential to leach into groundwater. In order to evaluate atrazine leaching in the soil, surface and groundwater samples have been collected during the period of 2000 to 2002. Soil physical properties have been determined and water samples submitted to analysis by HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

followed by GC-MS (Gas chromatography-Mass Spectrometry) for confirmation. Among all surface water samples collected, only four have shown atrazine residues, two with 0.04 and others with 0.05 and 0.09 $\mu\text{g/L}$. Only one ground water sample has shown residue at level of 0.03 $\mu\text{g/L}$. None of those sample residue level has been confirmed with the CG-MS thus indicating no residue. The leaching potential has also been evaluated by mathematical modelling simulation using the Chemical Movement in Layered Soils- CMLS-94. The simulator has also shown that atrazine did not reach the aquifer.

Key words: Brazil, Fate, herbicide, water.

INTRODUÇÃO

A longa persistência de diversos herbicidas no ambiente em que são aplicados têm demandado estudos de impacto ambiental no campo, principalmente em áreas agrícolas sobre mananciais utilizados para o consumo humano (Ueta et al., 1999). A região de Ribeirão Preto, SP, é abastecida com água de mananciais subterrâneos proveniente do aquífero Guarani, o maior e mais importante lençol de água subterrânea de toda a região centro-sul do país (Cerdeira et al., 1998). Na microbacia do Córrego do Espirado, localizado nesta região, encontra-se um dos pontos de recarga do aquífero, onde a água se infiltra para camadas mais profundas do solo.

Entre os defensivos aplicados na área encontra-se a atrazina (2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-S-triazine). A atrazina é um herbicida do grupo das triazinas utilizado para controle de gramíneas e folhas largas em milho, sorgo, cana de açúcar, e outras culturas (Extonet, 1988). Atrazina é altamente persistente nos solos e tem mobilidade considerada de moderada a alta em solos com pouco conteúdo de argila ou matéria orgânica. Devido às suas características físico-químicas, esse i.a. não é fortemente adsorvido às partículas de solo e tem meia-vida de 60 a 100 dias (Extonet, 1988). Wauchope (1987), demonstrou que atrazina possui alto potencial de contaminação de água subterrânea mesmo tendo solubilidade moderada, tendo sido detectada em poços nos Estados Unidos localizados em área irrigada, em concentrações que excedem o máximo permitido pelo Ministério da Saúde americano (Belluck et al., 1991). Embora existam alguns dados esparsos sobre detecção de atrazina em água subterrânea no Brasil, pouco tem sido feito para determinar resíduos deste composto nos aquíferos Brasileiros (Cerdeira et al., 1998; Ueta et al., 1999).

Países da Comunidade Européia adotam como concentração máxima admissível de defensivos, o valor de 0,1 $\mu\text{g/L}$ por composto na água potável (Carney, 1991, Walker et al., 2000). No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde, número 1469, de 29 de Dezembro de 2000, que indica os limites máximos de agrotóxicos em água, estabelece para a atrazina o valor máximo aceitável de 2,0 $\mu\text{g/L}$ (Brasil, 2000).

A técnica da cromatografia líquida de alta eficiência vem sendo empregada na análise de moléculas de herbicidas que absorvem na região do ultravioleta e que apresentam alto coeficiente de extinção molar. O emprego de detetores por arranjo de diodos ou por ultravioleta apresenta capacidade para analisar agrotóxicos em concentrações de até 0,1 $\mu\text{g/L}$ (Lee et al., 1983). Vários outros métodos também estão sendo propostos, como uso de ELISA -Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (Walker et al., 2000), entre outras derivações (Vink & POLL, 1996; Farran et al., 1999; Houben et al., 1999). Para atrazina foi desenvolvido um método de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) seguido de GC-MS (Gas chromatography-Mass Spectrometry) para confirmação da presença do produto (Bagheri et al., 2000).

A avaliação de risco ambiental do uso da atrazina também pode ser realizada por meio de técnicas de simulação de sistemas. Esta técnica viabiliza a geração de cenários que auxiliam a interpretação do potencial de risco decorrente de condições diferenciadas

de exposição. Vários simuladores estão disponíveis para a realização dessas avaliações (Pessoa et al., 1997). Um deles, o Chemical Movement in Layered Soils- CMLS-94 (Nofziger & Hornsby, 1994) possibilita calcular a lixiviação e persistência de herbicidas no solo.

Este trabalho foi conduzido para desenvolver um método analítico utilizando técnicas cromatográficas de análise de resíduos de atrazina, para avaliar a presença do herbicida em água superficial e em poços na área de recarga do aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto e avaliar o movimento de atrazina através da simulação do produto no perfil vertical de solos predominantes na área de estudo, visando estudar a tendência potencial de lixiviação de atrazina na área de recarga do aquífero.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas, mensalmente, nos anos de 2000 (a partir de novembro), 2001 e 2002 (até junho), amostras de água superficial, com quatro repetições, em nove pontos diferentes do Córrego do Espriado, localizado na microbacia citada. Foram também coletadas amostras de água subterrânea nos seguintes poços da Prefeitura Municipal de Ribeirão Preto, localizados na divisa da microbacia: Palmares II, São José, Juliana, Recreio Internacional, Parque São Sebastião e Cândido Portinari. Para essa análise, foram feitas amostragens nos meses de novembro (a partir de 2000), fevereiro, abril e junho (até 2002).

Análise cromatográfica - HPLC

Para as análises de resíduo, foi empregado um cromatógrafo líquido Shimadzu constituído por duas bombas LC-10AD, dois detectores por absorvância no ultravioleta (SPD-10A e SPD-10AV) operando em 220nm e 254nm, um injetor automático (SIL 10A) com amostrador de 100µl e dois integradores C-R6A Chromatopac. A separação foi obtida em coluna de fase reversa Lichrospher[®] 100 RP-8 partículas de 5µm, 125 x 4 mm (Merck), com pré-coluna Lichrospher[®] 100 RP-8 partículas de 5µm (Merck), usando como fase móvel tampão fosfato 0,05M pH=5,5 e acetonitrila na proporção 73:27, v/v, em fluxo de 1mL/min.

As curvas de calibração foram construídas após o enriquecimento de amostras de 100mL de água (água destilada e purificada no sistema Milli-Q[®], Millipore) com 25µL da solução-padrão da atrazina (0,02 - 0,1µg/L).

Confirmação da presença de atrazina nas amostras de água por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS)

A confirmação da presença de atrazina nas amostras de água foi realizada empregando o sistema GC-MS QP5000, constituído por um cromatógrafo a gás equipado com injetor split/splitless e acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu). A separação foi feita empregando uma coluna capilar DB-5, 0,25 mm x 30 m, espessura do filme de 0,25 µm (J & W Scientific) nas seguintes condições: Cromatógrafo a gás: $t_v = 240^\circ\text{C}$; $t_c = 60^\circ\text{C}$, durante 1 min; $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 150°C ; $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 280°C ; $t_d = 230^\circ\text{C}$; Fluxo total = 28,0 mL/min; Técnica de injeção: splitless, tempo de amostragem de 0,75 min; Volume injetado = 2µL.; Espectrômetro de massa: Técnica = Impacto eletrônico, 70 eV; Modo = SIM; Íons monitorados: atrazina: 215, 200, 173; cafeína: 194, 109.

As amostras de água foram filtradas através de membranas MSI (Micron Separations Inc) de 0,22 µm para remoção de material em suspensão e, a seguir

alíquotas de 100 mL foram alcalinizadas com 25 μ L da solução de NaOH, 4 M, adicionadas de 25 μ L da solução do padrão interno (cafeína, 5 μ g/mL) e extraídas em funis de separação com 15 mL de acetato de etila. Após agitação durante uma hora e repouso durante 10 min, as fases orgânicas foram transferidas para tubos de ensaio e submetidas à centrifugação a 1800 g, durante 5 min, para separação completa da fase aquosa. Volumes de 5 mL das camadas orgânicas foram transferidos para tubos cônicos e evaporados a securo, sob fluxo de nitrogênio, na temperatura de 35°C. Os resíduos foram reconstituídos em 25 μ L de acetona grau análise de resíduos (EM Sience) e 2 μ L foram cromatografados nas condições estabelecidas.

As curvas de calibração foram construídas de maneira similar após enriquecimento de alíquotas de 100 mL de água purificada em sistema MILLI Q[®], Millipore, com 25 μ L da solução-padrão da atrazina, resultando em concentrações de 0,02 a 0,1 μ g/L.

Simulação do potencial de lixiviação de atrazina

Para fins de simulação do potencial de lixiviação de atrazina nos solos da área de estudo foi utilizado o simulador CMLS-94 “Chemical Movement in Layered Soils” (Nofziger & Hornsby, 1987). Elaborado para estudos de movimentos de compostos químicos orgânicos em solo uniforme (homogêneo), o simulador estima o movimento de ingrediente ativos (i.a.) de agrotóxicos no perfil vertical de diferentes solos, sob cultivos diferenciados, em reposta ao movimento da água para maiores profundidades. Requer entrada de dados mínima, quando comparado a outros simuladores (Pessoa et al., 1997) e disponibiliza como resultado as quantidades de i.a. obtidas nas respectivas profundidades alcançadas durante o intervalo de tempo simulado. Informações sobre tendência de movimentação de atrazina em três solos predominantes da área de estudo, a saber, Latossolo Vermelho-Escuro, Latossolo Roxo e Areia Quartzosa, sob cultivo de cana-de-açúcar, foram avaliadas utilizando dados disponibilizados em Pessoa et al. (1998) para o simulador na área de estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados obtidos por HPLC.

Todas as amostras de água foram primeiramente analisadas por HPLC. Inicialmente foi feita a curva de calibração, apresentada na Figura 1, que indicou que o método foi linear e sensível, sendo, portanto, adequado para avaliação de resíduos da atrazina nas amostras de água, conforme Bagheri et al. (2000). O limite de quantificação de 0,02 μ g/L permitiu a análise de resíduos em concentrações bem abaixo da Concentração Máxima Admissível de 2,0 μ g/L, estabelecida pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2000).

De todas as amostras de água superficial coletadas mensalmente, apenas quatro mostraram resíduos de atrazina; duas com 0,04 μ g/L; e as demais com 0,05 e 0,09 μ g/L. Para as amostras de água subterrânea coletadas nos meses de Novembro, Fevereiro, Abril e Junho, durante os anos de 2000, 2001 e 2002, apenas uma estava com 0,03 μ g/L de atrazina.

Confirmação das análises por GC-MS.

Para evitar interferência de outros compostos semelhantes na avaliação cromatográfica, em casos de fonte de poluição difusa, é necessário a confirmação através do GC-MS. As amostras analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência, com indicação da presença de atrazina, foram submetidas a este processo. Primeiramente foi feito cromatograma de íons totais obtido na análise de uma amostra de água enriquecida com atrazina na concentração 0,05 µg/L e verificou-se a completa resolução do herbicida e do padrão interno.

O procedimento de extração, inicialmente proposto, para concentração e purificação das amostras de água para análise por cromatografia líquida de alta eficiência, o qual fazia uso de diclorometano:isopropanol (9:1) (Bagheri et al., 1992) como solvente extrator, não foi útil na análise da atrazina por GC-MS, em razão da co-extração de um interferente na região onde eluiu e com o mesmo íon molecular utilizado na quantificação. A substituição desse solvente extrator pelo acetato de etila, resultou na completa eliminação desse interferente e possibilitou a obtenção de recuperações maiores que 80% para a atrazina (Balnova 1993). A curva de calibração obtida na análise da atrazina mostrou relação linear entre razão de áreas (área do herbicida/área do padrão interno) e concentrações, provando a eficiência do método (Fig. 2).

Não foi detectada atrazina nas amostras analisadas que deram resultados positivos quando analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Estes resultados comprovam a importância da cromatografia gasosa-espectrometria de massa na análise de amostras complexas, devido a grande seletividade da técnica.

Simulação do potencial de lixiviação de atrazina

Mesmo não tendo sido encontrada a atrazina em água, foram avaliados resultados utilizando o simulador CMLS-94 para avaliar a tendência de lixiviação de atrazina na área de recarga do aquífero (Pessoa et al., 1998). Os resultados mostraram que a atrazina, decorridos até quatro anos desde a data de uma única aplicação, não apresenta tendências de atingir profundidades comprometedoras para a qualidade do aquífero (em torno de 40 m). Entretanto, como existem lençóis superficiais, lençóis sub-superficiais e área de afloramento na área estudada, com profundidades variando entre zero e 20 m, verifica-se que há potencial de risco de contato da atrazina em áreas onde esses lençóis encontram-se na faixa de zero a três metros; principalmente na Areia Quartzosa, conforme os dados apresentados na Tabela 1. As profundidades finais registradas, e respectivas quantidades nelas encontradas, indicam que as áreas de cultivo de cana-de-açúcar em Latossolo Roxo e Areia Quartzosa, que contemplem lençóis de profundidades variando de 0-3m, devam ser priorizadas para fins de coleta de água para análise de resíduos de atrazina por métodos analíticos. Destaca-se que o simulador não possibilita a avaliação da tendência de risco para reaplicações sucessivas do produto na área.

As amostras de água superficial analisadas registraram apenas quatro amostras com resíduos de atrazina; duas com 0,04µg/L e as demais com 0,05 e 0,09 µg/L. A análise para as amostras de água subterrânea coletadas na área de estudo, registram apenas uma das amostras com resíduo de 0,03 µg/L de atrazina, embora não confirmada por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). A análise de tendência do potencial de lixiviação de atrazina por CMLS-94, indicou que não há tendência de contaminação da água do aquífero pelo produto. O uso de diclorometano:isopropanol (9:1) como solvente extrator, não foi útil na análise por CG-MS, em razão da co-extração de um interferente. A substituição desse solvente extrator pelo acetato de etila resultou na completa eliminação desse interferente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo financiamento parcial deste trabalho, Projeto 2002/05067-1

LITERATURA CITADA

- BAGHERI, H.; VREULS, J.J.; GHIJSEN, R.T. & BRINKMAN, U.A.Th. Determination of triazine herbicides in surface and drinking waters by off-line combination of liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. **Chromatographia**, v.34, p.5-13, 1992.
- BALINOVA, A. Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatographic analysis for monitoring herbicides in drinking water. **Journal of Chromatography**, v.643, p.203-7, 1993.
- BELLUCK, D.A.; BENJAMIN, S.L. & DAWSON, T. Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: risk assessment, policy, and legal implications. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (Ed.). **Pesticide transformation products: fate and significance in the environment**. Washington: American Chemical Society, p 254-273, 1991.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria no. 1469**, de 29 dez. 2000: norma de qualidade de água para consumo humano. Brasília, 2000.
- CARNEY, M. European drinking water standards. **Journal AWWA**, v.83, p. 48-55, 1991.
- CERDEIRA, A. L.; LANCHOTE, V. L.; QUEIROZ, R. C.; GOMES, M. A. F. & UETA, J. Resíduos de herbicidas em amostras de solo e água de área de cana-de-açúcar no Brasil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE AGRICULTURE IN TROPICAL AND SUBTROPICAL HIGHLANDS WITH ESPECIAL REFERENCE TO LATIN AMERICA, 1998, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1998. CD-ROM
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- EXTOXNET. **Atrazine information profiles**. Extension Toxicology Network Infobase. Disponível: <<http://ace.orst.edu/info/extoxnet>>. Oregon State University, 1998.
- FARRAN, A.; SERRA, C. & SEPANIAK, M. J. Three different approaches for the separation of MCPA and 2,4-D by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v.835, p.209-215, 1999.

- Houben, A.; Meulenberg, E.; Noij, T.; Gronert, C. & Stoks, P. Immunoaffinity extraction of pesticides from surface water. **Analytica Chimica Acta**, v.399, p.69-74, 1999.
- Lee, H. B. & Chau, A. S. Y. Analysis of pesticide residues by chemical derivation. VI. Analysis of ten acid herbicides in sediment. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v.66, n.4, p.1023-1028, 1983.
- Noziger, D. L. & Hornsby, A. G. **CMLS-94: chemical movement in layered soils. Oklahoma: University of Florida/Department of Agronomy**, 1994. 76p.
- Pessoa, M.C.P.Y.; Luchiari Junior, A.; Fernandes, E.N.; Lima, M.A. DE. Principais modelos e simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas. Jaguariúna: **Embrapa-CNPMA**, (Embrapa-CNPMA. Documentos, 8). 80p. 1997.
- Pessoa, M. C. P. Y.; Gomes, M. A. F.; Dornelas de Sousa, M.; Nicolella, G.; Cerdeira, A. L. & Monticelli, A. Simulação do movimento de herbicidas utilizados no monocultivo de cana-de-açúcar em Areia Quartzosa da área de recarga do Aquífero Guarani (antigo Botucatu) em Ribeirão Preto, SP. **Revista Científica Rural**, v.3, n.2, p. 11-19, 1998.
- Ueta, J.; Pereira, N.L.; Shuhamaik, P. & Cerdeira, A.L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação. Microrganismos degradadores do herbicida atrazina. **Biotecnologia**, v.10, p.10-13, 1999.
- Vink, M. & Poll, J.M. Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric confirmation. **Journal of Chromatography A**, v.733, p. 361-366, 1996.
- Walker, A. E.; Holman, R. E. & Leidy, R. B. ELISA and GC/MS analysis of pesticide residues in North Carolina. **Journal of the American Water Resources Association**, v.36, p.67-74, 2000.
- Wauchope, R.D. Effects of conservation tillage on pesticide loss with water In: Logan, T.J.; Davidson, J.M.; Baker, J.L. & Overcash, M. R. (Ed.). **Effects of conservation tillage on groundwater quality**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. p.205-215.

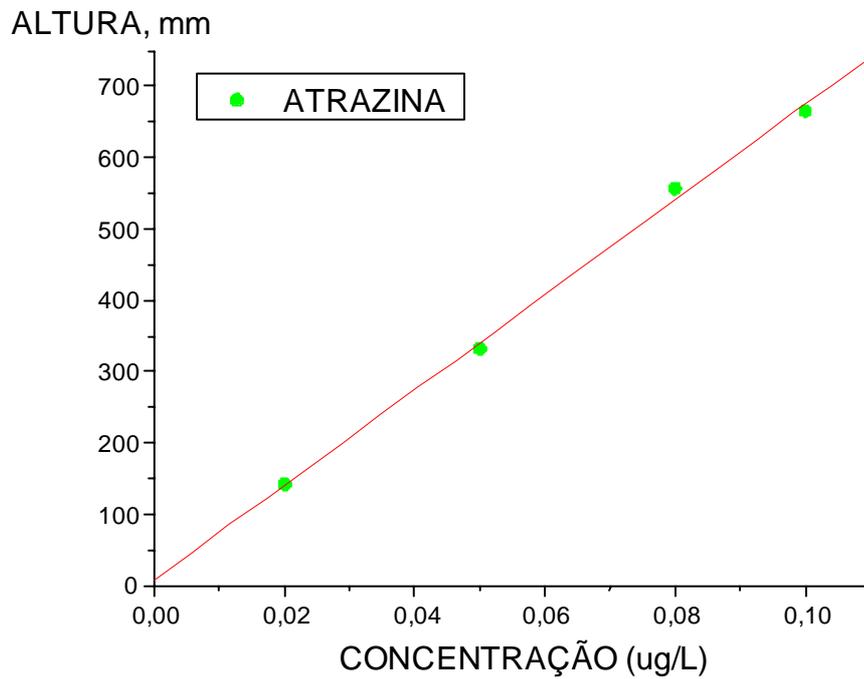


Figura 1 - Curva de calibração referente a análise de resíduos de atrazina ($y = 7,67 + 6666,80X$; $r = 0,999$) em amostras de água no intervalo de concentrações de 0,02 a 0,1 $\mu\text{g/L}$. Cromatografia líquida HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

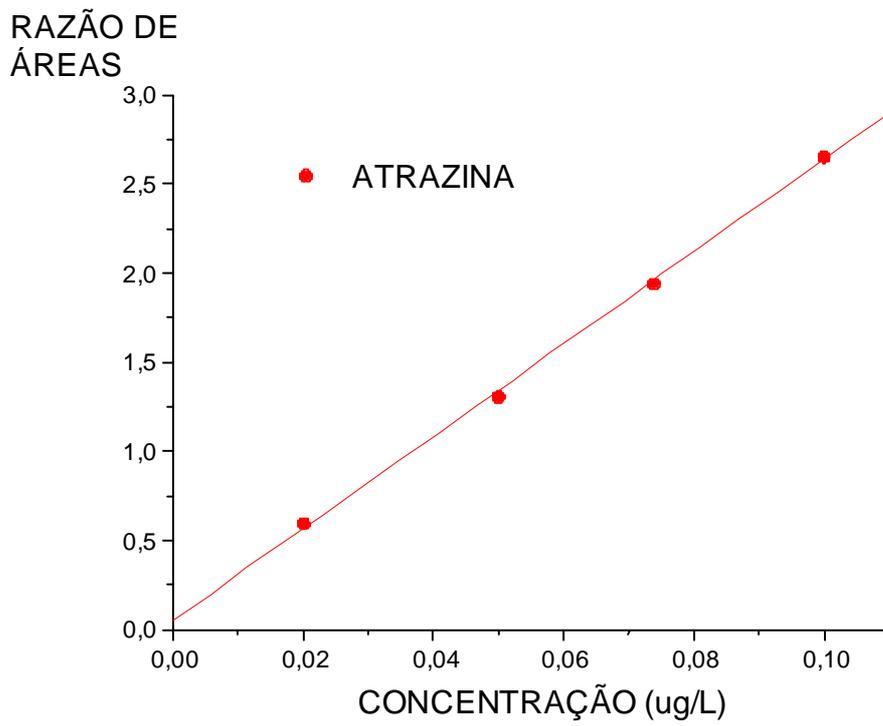


Figura 2 - Curva de calibração referentes à análise de atrazina ($y = 0,05 + 25,84 x$; $r = 0,999$) em água. GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry).

Tabela 1: Valores de profundidade e de quantidade da atrazina encontradas ao final das simulações realizadas para cada solo.

SOLOS	ATRAZINA	
	PRO	QTD
Latossolo Vermelho-Escuro	1,67	0,0092
Latossolo Roxo	1,43	1400,0
Areia Quartzosa	2,88	340,0

PRO= profundidade (m); QTD= quantidade de produto (em 10^{-4} kg/ha)