



## Contaminação por agrotóxicos nas águas da Bacia do Alto Paraguai

*Pesticides contamination in the waters of Upper Paraguay River Basin*

CALHEIROS, Débora Fernandes. Embrapa Pantanal, debora@cpap.embrapa.br; FERRACINI, Vera Lúcia. Embrapa Meio Ambiente, veraf@cnpma.embrapa.br; QUEIROZ Sonia Claudia do Nascimento de. Embrapa Meio Ambiente, sonia@cnpma.embrapa.br

### Resumo

A bacia do Alto Paraguai, que contempla o Pantanal Mato-Grossense, tem a atividade agropecuária no planalto como uma das principais fontes de impactos ambientais para a planície. A contaminação por agrotóxicos utilizados nas extensas monoculturas de soja, cana-de-açúcar, algodão e milho é uma das mais importantes. Com objetivo de avaliar a contaminação nas águas dos principais rios formadores do Pantanal, foram amostrados 24 pontos na área de transição planalto-planície durante as primeiras chuvas (novembro/2007) e analisados nove princípios ativos (simazina, metribuzim, atrazina, tebutiuron, diuron, clomazona, hexazinona, sulfentrazone e propanil). A maioria das 216 análises realizadas apresentou concentrações (em  $\mu\text{g L}^{-1}$  amostra) abaixo do limite de detecção do equipamento e do método. O único composto detectado em quatro pontos amostrais, com influência de culturas de soja e sorgo, foi o herbicida atrazina, variando de 0,0064 a 0,0477  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Pantanal, rios, herbicidas.

### Abstract

The Upper Paraguay River Basin, that includes Pantanal Mato-Grossense Floodplain, has the agriculture activities in the surrounding plateau as the major source of environmental impacts to the floodplain. The contamination by pesticides used in the extensive monocultures of soy bean, sugar cane, cotton and corn is one of the most important. To evaluate the contamination of the waters of the main rivers that form Pantanal wetland, 24 sites in the plateau-floodplain transitional area were sampled during the first rainfalls (November/2007) and nine analytes (simazine, metribuzin, atrazine, tebutiuron, diuron, clomazone, hexazinone, sulfentrazone and propanil) were analyzed. From these 216 analyses, the majority showed concentrations (by  $\mu\text{g L}^{-1}$  sample) lower than the equipment's detection limit and the method's detection limit. The single detected compound in four sampling sites, draining areas of soy bean and sorghum, was the herbicide atrazine, ranging from 0,0064 to 0,0477  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Keywords:** Pantanal Wetland, rivers, herbicides.

### Introdução

O Pantanal é uma planície de inundação periódica reconhecida nacional e internacionalmente pela exuberância de sua biodiversidade como uma das áreas úmidas de maior importância do globo (ALHO, 2005). A bacia do Alto Paraguai (BAP), que contempla o Pantanal Mato-Grossense, tem o uso do solo para atividade agropecuária no planalto



circundante à planície como uma das principais fontes de impactos para a conservação da sua saúde ambiental, bem como da planície pantaneira. Estes impactos estão associados aos elevados índices de desmatamento incluindo nascentes e matas ciliares (Monitoramento 2010), que provocam erosão e assoreamento dos rios, e a contaminação de suas águas por pesticidas e fertilizantes utilizados nas extensas monoculturas, principalmente de soja, cana-de-açúcar, algodão e milho.

Atualmente o uso antrópico para a agropecuária em toda a área de planalto corresponde a 53% (MONITORAMENTO, 2010), chegando em algumas sub-bacias a 80% de desmatamento (EMBRAPA PANTANAL, 2007), com elevado potencial de alterar a quantidade e qualidade da água de todos os rios formadores do Pantanal em maior e menor grau, colocando em risco a saúde ambiental e o potencial biótico de espécies de plantas e animais (biodiversidade), em especial das espécies de peixes, base de duas importantes atividades econômicas tradicionais da região e de grande importância social, a pesca profissional e artesanal e o turismo de pesca (CATELLA, 2001).

O uso de pesticidas de forma indiscriminada está entre os grandes problemas ambientais e de saúde humana, sendo que o Brasil é atualmente o maior consumidor mundial de agrotóxicos, embora não seja o campeão mundial de produção agrícola. Além disso, é o principal destino de agrotóxicos barrados no exterior, como União Européia, Estados Unidos e Canadá (ENSP, 2010). Na BAP, há poucos estudos ecotoxicológicos que avaliaram o grau de contaminação ambiental por agrotóxicos (ALHO; VIEIRA, 1997; DORES; CALHEIROS, 2008; EMBRAPA PANTANAL, 2005 e 2007; VIEIRA et al., 2005; MIRANDA et al., 2008).

Este estudo avaliou o grau de comprometimento dos principais rios formadores do Pantanal em relação à contaminação por agrotóxicos.

### **Metodologia**

A amostragem de água foi realizada à superfície em 24 pontos de coleta nos principais rios formadores do sistema BAP/Pantanal, na área de transição planalto-planície, durante as primeiras chuvas (novembro) de 2007, quando as enxurradas carregam os pesticidas utilizados nas lavouras do planalto para a planície pantaneira. As amostras foram coletadas em frascos de vidro, devidamente limpos e descontaminados, mantidos sob refrigeração e despachados por via aérea para serem analisados no Laboratório de Resíduos e Contaminantes da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna, SP.

A extração de pesticidas foi feita com diclorometano e a análise realizada por meio de determinação multiresíduo utilizando as metodologias clássicas de HPLC (high performance liquid chromatography), acopladas a espectrometria de massas em série (MS/MS-analisador triplo quadrupolo) e interface de ionização "electrospray" (ESI) para a determinação simultânea de nove pesticidas em água superficial. Os analitos selecionados foram: simazina, metribuzim, atrazina, tebutiuron, diuron, clomazona, hexazinona, sulfentrazone e propanil, escolhidos por serem muito utilizados nos tipos de cultivos encontrados na área do planalto circundante ao Pantanal, como soja, milho, cana-de-açúcar, sorgo e mesmo para a limpeza de pastagens.



Estudos de fortificação de 0,2, 0,4 e 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  apresentaram recuperação média variando entre 70 e 120 % para todos os compostos. A separação foi realizada por meio de coluna coluna Polaris C18 A (5 $\mu\text{m}$ , 2mm DI, 50mm) para HPLC, com fase móvel de 0,1 % ácido fórmico em água e metanol em modo de gradiente de eluição (ASSALIN et al., 2009; FERRACINI et al., 2005).

### Resultados e discussões

A maioria das 216 análises realizadas apresentou concentrações (em  $\mu\text{g L}^{-1}$  amostra) abaixo do limite de detecção do equipamento e do método (Tabela 1). Embora a detecção de pesticidas em água seja mais difícil devido às diferenças de solubilidade, bem como à maior dinâmica dos ambientes fluviais, o que acarreta a necessidade de se analisar também em amostras de sedimento (DORES; CALHEIROS, 2008; MIRANDA et al., 2008), dos nove princípios ativos de herbicidas pesquisados foi possível detectar apenas a contaminação das águas de quatro rios da BAP (Coxim, Taquari, Negro e Miranda) pelo herbicida atrazina, variando de 0,0064 a 0,0477  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 2). Muito provavelmente esta contaminação é decorrente da drenagem de áreas ocupadas com soja, milho, sorgo e pastagens, muito comuns nessas sub-bacias.

A atrazina utilizada em culturas de milho, cana e sorgo, apresenta persistência média no meio ambiente e de Classe Toxicológica III - Medianamente Tóxico para humanos e como Muito Perigoso - Classe II para o meio ambiente pelo IBAMA. Sua concentração máxima permitida é de 2  $\mu\text{g/L}$  (CONAMA, 2005) para águas doces pertencentes às Classe I e II, classes de qualidade a que pertencem a maioria dos corpos de água do sistema BAP/Pantanal. Desta forma, as concentrações observadas apresentaram valores abaixo dos padrões estipulados pela legislação, contudo é relevante a preocupação com os efeitos subletais e de longo prazo de contaminações constantes por tais compostos tóxicos. Os herbicidas são tóxicos para organismos não-alvo como a flora aquática, incluindo algas, comprometendo a base da cadeia alimentar desses ambientes. A atrazina pode se bioacumular nos organismos aquáticos, sendo altamente tóxico para algas, com CE(I)50, 96h= 0,07 mg/L.

**Tabela 1.** Limites de detecção do equipamento (LOD) e de quantificação (LOQ) dos métodos utilizados para análise dos princípios ativos de herbicidas.

	Princípios Ativos (em $\mu\text{g L}^{-1}$ amostra)								
	Simazina	Metribuzim	Atrazina	Tebuturon	Diuron	Clomazona	Hexazinona	Sulfentrazone	Propaquizalif
LOQ METODO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,014	0,094	0,0026	0,013	0,188	0,032	0,021	0,067	0,030
LOD EQUIPAMENTO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,87	4,10	1,63	0,81	7,10	2,03	1,29	4,42	1,89



**Tabela 2.** Concentrações observadas do herbicida atrazina em amostras de água superficial em quatro rios formadores do sistema BAP/Pantanal, amostrados em nov./2007.

Pontos Amostrais	Atrazina (em $\mu\text{g L}^{-1}$ amostra)
r. Coxim – foz Taquari	0,013
r. Taquari – montante de Coxim	0,010
r. Negro	0,048
r. Miranda (planície)	0,006

### Conclusões

As concentrações de atrazina observadas apresentaram valores abaixo dos padrões estipulados pela legislação, contudo é relevante a preocupação com os efeitos sub-letais e de longo prazo de contaminações constantes por tais compostos tóxicos em especial para as algas.

### Agradecimentos

Agradecemos às equipes de laboratório e de campo do Laboratório de Limnologia da Embrapa Pantanal e da equipe do Laboratório de Resíduos e Contaminantes da Embrapa Meio Ambiente, além das estagiárias CNPq Marlene M. Mármora e Viviane C. R. Fardim. Financiamento: Projeto PELD/CNPq (520056/98-1)

### Referências

ALHO, C. J. R. The Pantanal. In: **The World's Largest Wetlands: Ecology and Conservation**. FRASER, L. H.; KEDDY, P. A. (ed.). Cambridge University Press, 2005. p. 203-271.

ALHO C. J. R.; VIEIRA, L. M. Fish and wildlife resources in the Pantanal wetlands of Brazil and potential disturbances from the release of environmental contaminants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 71-74, 1997.

ASSALIN, M. R. Multiresidue determination of pesticides in surface water by SPE-HPLC-ESI and SPE-UPLC-ESI tandem mass spectrometry (MS/MS - triple quadrupole analyzer). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS, 3 2009, Campinas, SP.

CATELLA, A. C. **A pesca no Pantanal de Mato Grosso do Sul, Brasil**: Descrição, nível de exploração e manejo (1994-1999). 2001. 351 p. Tese (Doutorado) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Universidade do Amazonas. Manaus, AM.

DORES, E. F. G. C.; CALHEIROS, D. F. Contaminação por agrotóxicos na bacia do rio Miranda, Pantanal (MS). **Revista Brasileira de Agroecologia**, Cruz Alta, RS, v. 3, Suplemento especial, p. 202-205, 2008.

EMBRAPA PANTANAL. Relatório de Projeto. **“Respostas ecológicas de longo prazo a variações pluri- anuais das enchentes no Pantanal Mato-Grossense – Monitoramento Limnológico e Ecotoxicológico da Bacia do Alto Paraguai”**. CNPq - Projetos Ecológicos de Longa Duração (PELD). Processo: 520056/98-1. 2005. 58 p.



EMBRAPA PANTANAL. Relatório de Projeto. “**Desenvolvimento de Indicadores da Qualidade das Bacias Hidrográficas do Tietê/Jacaré (SP) e do rio Miranda (MS) para Manutenção da Qualidade da Água**”. FINEP/CT-HIDRO - Chamada Pública MCT/FINEP/CT-HIDRO GRH 1/2004. Processo: 01.04.0999.00. 2007. 173 p.

ENSP – ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA. **Brasil é o principal destino de agrotóxicos proibidos no exterior.** Disponível em: <http://www.ensp.fiocruz.br/portal-ensp/informe/materia/index.php?matid=22761> Acesso: 24 agosto 2010

FERRACINI, V. L. et al. Método para a Determinação de Hexazinone e Tebutiuron em Água. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 380-382, 2005.

MIRANDA, K. et al. Pesticide residues in river sediments from the Pantanal wetland, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B.**, v. 43, p. 717-722, 2008.

MONITORAMENTO das alterações da cobertura vegetal e uso do solo na Bacia do Alto Paraguai porção brasileira: período de análise 2002 a 2008. Snd. Relatório Técnico Metodológico. WWF Brasil, ECOA, CI, AVINA, 2010.

VIEIRA, L. M. et al. Contaminação potencial do Pantanal por pesticidas na Bacia do Alto Taquari (MS). In: GALDINO, S. et al. (ed.). **Impactos Ambientais e socioeconômicos na Bacia do Rio Taquari – Pantanal.** Corumbá, MS: Embrapa Pantanal, 2005. p. 71-86.