

Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC

Adilson Pinheiro

Marcos Rivail da Silva

Raquel Kraisch

RESUMO: Pesticidas são usados na agricultura para aumento da produtividade, podendo provocar a degradação das águas superficiais e/ou subterrâneas. Neste trabalho foram detectados e quantificados pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do rio Itajaí. Foram realizadas coletas de amostras de água de 7 pontos em rios e de 7 pontos em poços. Em uma primeira etapa, foram analisados herbicidas usados na rizicultura - 2,4-D, metsulfuron-metílico, pirazossulfurom-etílico e quinclorac. Posteriormente, foram determinadas as concentrações dos herbicidas 2,4-D, alachlor, atrazina e diuron, dos fungicidas azoxystrobin, metalaxyl, metconazol e tebuconazol e, do inseticida lambda-cialotrina. A freqüência e as concentrações variam para os pesticidas. Verificou-se que os herbicidas são detectados com baixa freqüência em águas superficiais e subterrâneas. Por outro lado, os fungicidas metconazol e tebuconazol e o inseticida Lambda-cialotrina apresentaram alta freqüência de detecção e as concentrações foram elevadas. Em geral, as concentrações ultrapassam aos limites máximos estabelecidos pela Diretiva Européia. As normas brasileiras não apresentam padrões para a maioria dos pesticidas analisados.

PALAVRAS CHAVE: pesticidas, poluição agrícola, padrão ambiental.

INTRODUÇÃO

O aumento da produtividade na agricultura moderna está associado ao uso crescente de pesticidas (Pretty, 2008). Os maiores consumidores mundiais são igualmente os maiores produtores de alimentos e produtos agropecuários. Desde a década de 1970, o Brasil encontra-se entre os maiores consumidores mundiais de pesticidas (Peres e Moreira, 2007a, Waichman *et al.*, 2007). Nas ultimas décadas, o crescimento do consumo anual de pesticidas tem sido, em média, da ordem de 10% ao ano (Terra e Pelaez, 2008).

A maioria dos pesticidas são moléculas orgânicas sintéticas, no qual suas propriedades tóxicas permitem controlar organismos indesejáveis à agricultura.

ABSTRACT: Pesticides are used in agriculture and can promote the degradation in surface and ground water. In this work, pesticides were determined on surface and ground waters of the basin of the Itajaí river. Sampling were realized in seven sites of surface water and seven sites of groundwater. In a first step were analyzed herbicides used in rice tillage - 2,4-D, metsulfuron-methyl, pyrazossulfurom-ethyl and quinclorac. In other step were determined the amount of the herbicides 2,4-D, alachlor, atrazine e diuron, the fungicides azoxystrobin, metalaxyl, metconazole and tebuconazole and the insecticide lambda-cyhalothrin. The frequency and the amount change with the pesticides. Was verified that the herbicides are detected with low frequency in both surface and ground water. For other hand, the fungicides metconazole and tebuconazole, the insecticide lambda-cyhalothrin have a high frequency of detection and the amounts are high. In general, the concentrations exceed the maximum limits of the European Directive. No have standard for the Brazilian laws for most pesticides analyzed.

KEY WORD: pesticides, agricultural pollution, environmental standard.

A sua presença no solo, na água e no ar provoca efeitos sobre a saúde pública e ao meio ambiente, podendo gerar desequilíbrios nos ecossistemas, com impactos negativos imediatos ou a longo termo (Gibson e Koifman, 2008, Peres e Moreira, 2007b). Visando minimizar os seus efeitos, as legislações internacionais e nacionais, estabeleceram padrões ambientais para águas e alimentos. A norma europeia, por exemplo, fixa a concentração em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada tipo de molécula e em $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o conjunto de moléculas, nas águas para consumo humano (Prammer, 1998). Limites semelhantes foram adotados em outros países, como Estados Unidos e Canadá (CDW, 2009, USEPA, 2009). A Organização Mundial da Saúde recomenda valores limites para alguns pesticidas, cujos teores são diferentes para cada ingrediente

ativo considerado (Who, 2006). No Brasil, a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (Brasil, 2004), que estabelece os padrões de potabilidade das águas para consumo humano, fixa valores diferentes para cada ingrediente ativo, variando entre $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (heptacloro) a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (glifosato). Os padrões ambientais dos corpos de águas superficiais e subterrâneos são ainda estabelecidos nas Resoluções 357/2005 e 396/2008 do CONAMA, respectivamente (Brasil, 2008). Os valores máximos são específicos para cada ingrediente ativo, porém, são estabelecidos padrões para apenas alguns destes ingredientes ativos.

Os países desenvolvidos possuem em geral, programas de monitoramento dos corpos de águas superficiais e subterrâneos, no qual se observa que são detectadas a presença destes ingredientes ativos. A França, por exemplo, realiza monitoramento em 2.032 pontos de amostragem sendo que em 2005 foram quantificados 233 ingredientes ativos em águas superficiais e 149 em águas subterrâneas. Os ingredientes ativos foram detectados pelo menos uma vez em 91% dos pontos em águas superficiais e em 55% dos pontos em águas subterrâneas (Ifen, 2005), indicando uma dispersão importante e uma presença generalizada nos meios aquáticos. As concentrações são variáveis e em 15% dos pontos elas podem afetar o equilíbrio ecológico nos ecossistemas. Os Estados Unidos possuem rede de monitoramento de águas superficiais e subterrâneas sendo que no período de 1992 a 2001, um ou mais dos ingredientes ativos ou seus metabolitos foram encontrados em todos os pontos de amostragem, estando presente em mais de 90% do tempo (Gilliom, 2007).

No Brasil, o monitoramento de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas ainda não é prática corrente, devido a ausência de infraestrutura laboratorial necessária e aos custos elevados envolvidos na realização das análises. Estudos pontuais vêm apresentando resultados da presença de moléculas em águas superficiais (Armas *et al.*, 2007, Filizola *et al.*, 2002, Grützmacher *et al.*, 2008, Laabs *et al.*, 2002, Primel *et al.*, 2005, Silva e Tonial, 2004) e em águas subterrâneas (Arraes *et al.*, 2008).

Santa Catarina é apontado como o estado com maior proporção de contaminação, uma vez que 56% dos seus municípios reportaram a ocorrência de contaminação no solo por pesticidas (IBGE, 2005). Este é o caso da bacia do Itajaí, situada na vertente Atlântica do Estado de Santa Catarina, em especial, na região do Alto Vale. A agricultura representa uma importante parcela da economia regional. Trabalho

recente (Pinheiro e Rosa, 2008), verificou que são utilizados aproximadamente 39 ingredientes ativos de herbicidas, 33 de inseticidas e 32 de fungicidas nos cultivos de milho, cebola, fumo, arroz, feijão e pastagem. Na cultura de cebola são utilizados cerca de 50 ingredientes ativos de pesticidas. Foi aplicado o método SIRIS, o qual permite classificar os ingredientes ativos quanto ao seu risco de degradação das águas superficiais e subterrâneas. Constaram que poucos ingredientes ativos são classificados com risco alto ou muito alto de degradação das águas superficiais e de águas subterrâneas. O herbicida diuron e o inseticida carbofurano são os ingredientes ativos com maior risco de degradação das águas superficiais. Um levantamento desenvolvido pela Empresa de Pesquisa Agropecuária de Santa Catarina - EPAGRI detectou a ocorrência de alguns ingredientes ativos nas águas superficiais de rios das bacias da vertente Atlântica de Santa Catarina (Deschamps *et al.*, 2003).

Este trabalho tem por objetivo detectar, quantificar e verificar a dispersão de ingredientes ativos utilizados na agricultura nas águas superficiais e subterrâneas, da parte superior da bacia do Rio Itajaí.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo é a bacia hidrográfica do rio Itajaí, situada na vertente Atlântica do Estado de Santa Catarina. Ela possui uma área de drenagem de 15.000 km^2 (Figura 1). A região do Alto Vale do Itajaí onde foi realizado o estudo é caracterizada por municípios de pequeno porte, com solo rural utilizado para agropecuária e florestas. A região apresenta 91,1% das propriedades rurais com menos de 50 ha (EPAGRI, 2001). Em 2000, agricultura e pastagem ocupavam aproximadamente 31,64%, a rizicultura 2,68% e áreas urbanas 1,81% das áreas de drenagem das sub-bacias Itajaí do Sul e Itajaí do Oeste (Vibrans, 2003).

O estudo compreendeu duas etapas distintas. A primeira consistiu na coleta das amostras de águas de rios e poços e a segunda compreendeu o tratamento analítico das amostras em laboratório. Foram estabelecidos 7 pontos de amostragens em rios e 7 pontos de amostragem em poços. Os poços escolhidos estão localizados o mais próximo possível do ponto de amostragem do rio. Os poços são rasos, utilizados para abastecimento de água potável aos produtores rurais. As coletas foram realizadas no período de dezembro de 2004 a março de 2007.

O tratamento analítico das amostras de águas considerou dois conjuntos diferentes de moléculas analisadas. Inicialmente, foram determinadas as concentrações dos herbicidas, usados na rizicultura 2,4-D, metsulfurom-metílico, pirazossulfurom-etílico e quincloraque. Foram analisadas 139 amostras, sendo 106 de águas superficiais e 33 de águas subterrâneas. Posteriormente, foram determinadas as concentrações dos herbicidas 2,4-D, alacloro, atrazina e diuron, dos fungicidas azoxistrobina, metalaxyl, metconazol e tebuconazol e, do inseticida lambda-cialotrina. Foram analisadas 34 amostras, sendo 23 de águas superficiais e 11 de águas subterrâneas. Informações dos pesticidas analisados são apresentadas na tabela 1. As coletas de amostras de águas foram realizadas em todos os pontos. No entanto, nem todas as amostras

foram analisadas, devido a problemas ocorridos no cromatógrafo.

A mudança dos pesticidas analisados foi adotada em função dos resultados obtidos na primeira fase. A freqüência de detecção foi baixa. Supõe-se que os resultados pudessem estar sendo influenciados pelo tipo de pesticidas, os quais são recomendados para uso em culturas de arroz, cuja ocupação na bacia é pequena quando comparada as outras culturas, principalmente cebola que é largamente desenvolvida na região. Além disto, a inclusão de fungicidas e inseticidas tornaria mais representativa o conjunto de pesticidas usados na região do Alto Vale do Itajaí. Assim, na segunda fase foram analisados pesticidas de uso geral nas diversas culturas desenvolvidas pelos produtores rurais.

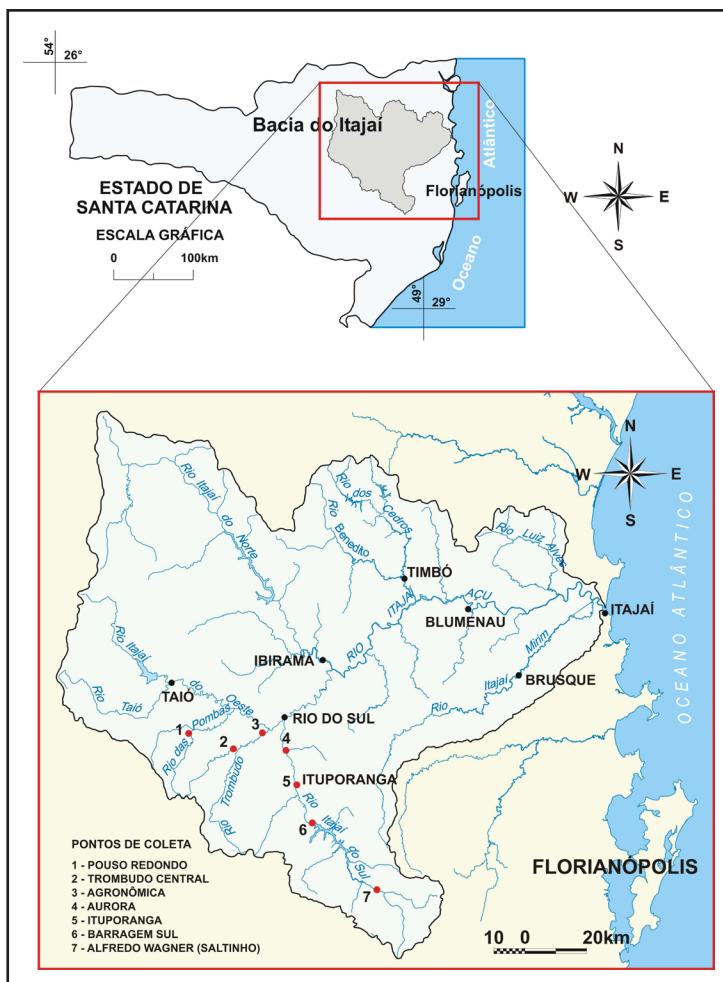


TABELA1
Pesticidas avaliados em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajai
com os respectivos limites máximos estabelecidos pelo CONAMA

Pesticidas	Nomenclatura	Culturas	Padrões em águas	
			Superf. ⁽¹⁾	Subterr. (1)
I - HERBICIDAS				
2,4-D	2,4-dichlorophenoxyacetic acid	arroz, pastagem, milho, ...	4 g L ⁻¹	30 g L ⁻¹
Alacloro	2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilide	milho	20 g L ⁻¹	20 g L ⁻¹
Atrazina	6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	milho	2 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Diuron	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	milho, cana de açúcar, ...		
Metsulfurom-metílico	methyl 2-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)benzoate	arroz, pastagem, cana de açúcar, ...		
Pirazossulfurom-etylico	Ethyl 5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazole-4-carboxylate	arroz		
Quincloraque	3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid	arroz		
II – FUNGICIDAS				
Azoxistrobina	methyl (E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate	cebola, arroz, batata, ...		
Metalaxil-M	methyl N-methoxyacetyl-N-2,6-xylyl-D-alaninate	cebola, milho, fumo, ...		
Metconazol	(1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol	cebola, feijão, batata, ...		
Tebuconazol	(RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol	cebola, arroz, batata, ...		
III – INSETICIDAS				
Lambda-cialotrina	[1alpha(S*),3 alpha(Z)]-cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	cebola, arroz, milho, ...		

(1) (BRASIL, 2008)

As coletas foram realizadas com uma garrafa Van-Dorf de 2 L. Antes da coleta os recipientes foram previamente limpos, sendo também lavados com água amostrada em cada local de coleta. Procurou-se coletar água desde o fundo até a superfície. Foi coletado 1L de água em cada ponto de amostragem. As amostras foram armazenadas em frascos de vidro, limpos anteriormente com água, detergente e rinsados com acetona. Após a coleta, as amostras de água foram filtradas com filtros de nitrato de celulose com poro de 0,45 μm , para eliminar o material particulado presente, sendo acondicionadas em frascos de vidro âmbar onde foi adicionado 5 mL de metanol para fins de conservação, homogeneizadas e finalmente guardadas em um reservatório com gelo até serem acondicionadas em refrigerador a 4°C. Este procedimento foi realizado para evitar possíveis degradações ou reações químicas entre os constituintes da amostra. Nestas condições, é possível conservar as amostras por pelo menos sete dias antes da extração e análise dos agroquímicos.

Os solventes, acetato de etila e metanol foram grau HPLC, sendo adquiridos junto a J.T. BAKER. A água utilizada foi do tipo Milli-Q. As colunas SPE com 500mg de C₁₈ e capacidade para 6 mL foram adquiridas junto a J.T. BAKER. A estação de extração LICHROLUTTM foi adquirida junto a MERCK. A sílica gel para cromatografia é da MERCK. Os padrões dos ingredientes ativos foram obtidos junto a SUPELCO, sendo preparadas alíquotas dos mesmos a cinco diferentes concentrações.

As amostras de água após filtragem foram tratadas, com os ingredientes ativos em estudo extraídos para análise por cromatografia líquida de alta eficiência com um detector UV com um comprimento de onda de 214 nm. As condições de análise foram previstas durante o processo de calibração dos instrumentos analíticos. Em todas as etapas de extração e análise, foram utilizados contaminantes específicos, rastreados pelo NIST, visando verificar a eficiência de extração além de padrões internos, padrões de calibração de boa procedência e materiais de referência para dar credibilidade aos métodos de extração e aos resultados das análises. Foi realizada a calibração do cromatógrafo com os padrões dos ingredientes ativos e determinado os limites de detecção e quantificação, sendo respectivamente iguais a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os protocolos de extração das moléculas levaram em consideração as especificidades das mesmas. O procedimento utilizado na extração dos ingredientes ativos em estudo nas águas envolveu a técnica pro-

posta pela EPA (Environmental Protection Agency) 608/8080 constante no *BAKERBOND application notes* da J.T.Baker Corporation com a utilização de colunas *BAKERBOND spe octadecyl* (C₁₈). O rendimento de extração dos agroquímicos em estudo utilizando esta metodologia situa-se entre 80% a 120%. O procedimento de condicionamento das colunas foi realizado com a adição de 3 mL de acetato de etila, seguido de 1 mL de metanol e 1 mL de água MILLI-Q tomando o cuidado de não deixar a coluna secar. Em seguida, sob vácuo foi passado na coluna, a amostra coletada a uma vazão de 25 mL min^{-1} após, a coluna foi seca sob vácuo por 20 minutos. A recuperação dos herbicidas presentes nas amostras foi realizada com a adição de 0,5 mL de acetato de etila, sendo recuperado em balão volumétrico de 1 mL onde o volume final foi ajustado com acetato de etila, sendo finalmente passado para um vial e mantido em freezer até análise.

As condições cromatográficas para análise foram desenvolvidas para um cromatógrafo líquido Varian ProStar 230, com um detector UV-Vis ProStar 310 com um comprimento de onda de trabalho de 214nm. As condições analíticas utilizadas foram: coluna: C18 (250 x 4,6 mm, filme 5 μm). Para a fase móvel utilizou-se inicialmente álcool metílico, 0%, acetonitrila, 30% e H₂O, 70%, equilibrando os solventes no final. O fluxo dos solventes na coluna foi de 1 mL min^{-1} . O tempo de corrida foi de 30 min, com uma pressão máxima de 400 atm e uma pressão máxima de 6 atm. O volume do extrato adicionado foi de 1 μL .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira fase, no qual foram determinadas as concentrações de herbicidas utilizados no cultivo de arroz, nas águas superficiais foi detectada a presença das moléculas em estudo em duas datas de amostragem. Elas aconteceram em 3 pontos de amostragem. No ponto 3 foram detectadas, em uma amostragem, concentrações de 2,4-D (74,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), pirazossulfurom-étílico (23 $\mu\text{g L}^{-1}$) e quincloraque (33,5 $\mu\text{g L}^{-1}$). Nesta mesma data foi detectada concentração de 2,4-D (34,8 $\mu\text{g L}^{-1}$) no ponto 1. Na outra data, foram detectadas concentrações de 2,4-D (3,81 $\mu\text{g L}^{-1}$) e quincloraque (48,84 $\mu\text{g L}^{-1}$), no ponto 4. Isto representou que em apenas 2,83% das amostras foram detectadas a presença de pelo menos um herbicida. Alguns trabalhos mostram que vários pesticidas utilizados na cultura do arroz

irrigado podem persistir na água utilizada na irrigação da lavoura arrozeira. No monitoramento da persistência de herbicidas utilizados em arroz irrigado, verificou-se que o clomazone foi o herbicida mais persistente em águas de rios, seguido de quincloraque, bentazona, 2,4-D e propanila (Grützmacher *et al.*, 2008, Marchezan *et al.*, 2003).

Nas águas subterrâneas, em apenas 5 amostras foram detectadas concentrações de herbicidas. Em duas destas 5 amostras, estavam presentes duas moléculas. No ponto de coleta 1, foram detectados os herbicidas 2,4-D e pirazossulfurom-etílico nas concentrações $1,15 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,84 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. No ponto de coleta 4, foi detectada, em apenas uma amostra, concentração de $0,87 \mu\text{g L}^{-1}$ de pirazossulfurom-etílico. No ponto de coleta 5, foram detectadas concentrações de pirazossulfurom-etílico, em duas amostras, nas concentrações de $1,46 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Além de pirazossulfurom-etílico, em uma das amostras, também foi detectada concentração do herbicida quincloraque ($1,81 \mu\text{g L}^{-1}$). No ponto de coleta 7, detectou-se a presença de 2,4-D em uma amostra, cuja concentração foi de $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$. Estes resultados demonstram que em 15,15% das amostras foram detectados pelo menos um herbicida A natureza polar e a boa solubilidade destes herbicidas permitem uma alta mobilidade o que permite sua determinação em corpos de água (Battaglin *et al.*, 2000). As concentrações encontradas nas águas subterrâneas são baixas, porém dependendo da natureza do solo, têm sido encontradas algumas moléculas, entre elas o quincloraque e o 2,4-D (Hill *et al.*, 2000).

Constata-se que o herbicida metssulfuron-metílico, o qual também foi analisado tanto em águas superficiais quanto águas subterrâneas, não foi encontrado em nenhuma das amostras. Alguns pesquisadores sugerem que o risco maior de lixiviação de metssulfurom metílico está associado a solos alcalinos (Wang *et al.*, 2009). Além disto, as concentrações detectadas nos pesticidas ficaram acima do limite máximo permitido pela Diretiva Européia de qualidade de águas, que estabelece $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ aos pesticidas individualmente em águas para o consumo humano. Em águas superficiais, a concentração do herbicida 2,4-D foi superior ao padrão da Resolução nº 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil, 2008), que estabelece concentração máxima na água, para Classe 1 e 2, de $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Em águas subterrâneas, as concentrações do herbicida 2,4-D foram inferiores aos padrões indicados pela Resolu-

ção 396/08 e pela Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde, cuja concentração máxima para o 2,4-D é de $30 \mu\text{g L}^{-1}$.

Na segunda fase, no qual foram analisados outros pesticidas utilizados em outras culturas desenvolvidas na região, não foram detectados os herbicidas 2,4-D, alacloro, atrazina e diuron, nem o fungicida metalaxil-M. O fungicida azoxistrobina foi detectado em uma amostra de água superficial (ponto 1), na concentração de $9,09 \mu\text{g L}^{-1}$. Os fungicidas metconazol e tebuconazol e o inseticida foram detectados em 79,4% das amostras. O metconazol foi detectado em 52,2% das águas superficiais e em 36,4% das águas subterrâneas. Para o tebuconazol as detecções foram de 34,8% e 18,2%, enquanto o lambda-cialotrina foi detectado em 30,4% e 45,5%, em águas superficiais e águas subterrâneas, respectivamente. A tabela 2 apresenta as concentrações dos pesticidas detectados nas amostras. O fungicida metalaxil-M foi encontrado em águas superficiais com uma freqüência muito baixa, 3% em 63 pontos de amostragem (Hildebrandt *et al.*, 2008, Papadopoulou-Mourkidou *et al.*, 2004). Azo-compostos classificados como triazóis e imidazóis, são usados na fabricação de fungicidas para a agricultura, além de biocidas em vários produtos e, agentes antifúngicos em produtos veterinários e farmacêuticos. São moderadamente lipofílicos e levemente persistentes, com meias vidas que variam de semanas a meses. O metconazol e o tebuconazol tem sido estudados em alguns ambientes aquáticos, sendo encontrados geralmente em baixas concentrações (Kahle *et al.*, 2008).

Dois pontos são importantes de serem ressaltados. Primeiro, obteve-se baixa freqüência ou mesmo a não detecção de herbicidas nas águas superficiais e subterrâneas amostradas e, segundo a elevada freqüência de detecção e de concentração em águas superficiais quanto subterrâneas dos fungicidas metconazol e tebuconazol e do inseticida Lambda-cialotrina. A presença de atrazina em águas subterrâneas tem sido detectada com elevada freqüência (Arraes, *et al.*, 2008) apresentando concentrações superiores aos padrões estabelecidos pela Resolução 396/08 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil, 2008). Em monitoramentos realizados na Europa (Guerit *et al.*, 2008, Ifen, 2005, Konstantinou *et al.*, 2006, Martinez, *et al.*, 2000), América do Norte (Frank *et al.*, 1982, Gilliom, 2007, Thurman *et al.*, 2000) e Austrália (McMahon *et al.*, 2005) são freqüentemente detectadas presença de herbicidas, principalmente a atrazina, o diuron e o alacloro. Os

TABELA 2
Concentrações de pesticidas na bacia do Itajaí. Valores expressos em µg L-1

Ponto	Azoxistrobina	Metconazol	Tebuconazol	Lambda-cialotrina
Água superficial				
1	nd	7,306	32,28	nd
1	9,09	nd	39,64	1,79
1	nd	58,75	nd	nd
1	nd	29,69	nd	nd
2	nd	nd	261,75	5,42
3	nd	45,32	nd	nd
3	nd	nd	nd	7,53
4	nd	28,17	nd	1,70
4	nd	41,10	nd	nd
4	nd	42,57	nd	nd
4	nd	8,28	127,78	nd
5	nd	8,36	49,53	nd
5	nd	nd	142,89	7,24
6	nd	9,98	nd	nd
6	nd	nd	nd	11,49
7	nd	nd	nd	5,33
7	nd	6,89	153,16	nd
7	nd	15,04	38,38	8,19
Águas Subterrâneas				
1	nd	nd	nd	1,09
3	nd	167,41	nd	7,96
3	nd	nd	295,14	5,25
3	nd	nd	nd	6,98
5	nd	85,81	nd	nd
5	nd	113,31	nd	nd
6	nd	nd	217,74	nd
7	nd	nd	nd	5,62
7	nd	133,77	nd	nd

nd – não detectado.

levantamentos de campo mostram que no Alto Vale do Itajaí, a quantidade de herbicida usada corresponde a cerca de 50% do total de pesticidas utilizados na região (Pinheiro e Rosa, 2008).

As zonas ripárias com vegetação poderiam estar desempenhando um papel de retenção e dissipação dos herbicidas analisados. Estudos realizados (Pinheiro et al., 2008) mostram que em pequenas bacias do Alto Vale do Itajaí, a ocupação por matas nativas é elevada próxima aos cursos de água. Além disto, a ocupação por culturas é mais elevada na faixa de 20-30 m do que entre 0-20 m, em torno dos cursos de água. A presença de vegetação na zona ripária altera a estrutura do solo, aumenta o processo de sedimentação e o conteúdo de matéria orgânica (Lacas et al., 2005, Reichenberger et al., 2007). Como consequência, tem-se o aumento da infiltração da água e da capacidade de adsorção. Os herbicidas em solução são transportados no perfil do solo e aqueles com baixa solubilidade são retidos, retardando ou reduzindo o transporte em direção as águas superficiais. Além disto, deve ser considerado que a heterogeneidade espacial nas bacias hidrográficas faz com que apenas algumas áreas contribuem aos corpos de águas (Frey et al., 2009).

As elevadas concentrações dos fungicidas e do inseticida e a presença tanto em águas superficiais e subterrâneas são extremamente preocupantes. Estes pesticidas são prejudiciais a saúde pública e ao meio ambiente, principalmente aos meios aquáticos. A

legislação brasileira não apresenta padrões aos pesticidas analisados.

CONCLUSÕES

Os resultados fornecem um indicativo de quanto a freqüência e a concentração das moléculas de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas são relativamente baixas e dependem de vários fatores. Os pesticidas usados em culturas do arroz, onde o uso de herbicidas é elevado, a freqüência de detecção das mesmas é igualmente baixa, mesmo quando se amostram vários pontos. Foi verificado ainda que as concentrações das moléculas detectadas nas águas superficiais são maiores que as concentrações detectadas nas águas subterrâneas. Isto é um indicativo de que o solo atenua o deslocamento destas moléculas em direção as águas subterrâneas.

Não foram detectados herbicidas usados nas diferentes culturas do Alto Vale do Itajaí nas águas superficiais e subterrâneas. As zonas ripárias podem ter influenciado neste resultado. No entanto, a freqüência de detecção do inseticida Lambda-cialotrina e dos fungicidas metconazol e tebuconazol foram elevadas.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao CNPq Processos 470736/2005-6 e 300645/2005-8 pelo financiamento.

Referências

- ARMAS, E. D. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F. D.; CAMARGO, P. B. D. e ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. *Química Nova*, v. 30, p. 1119-1127, 2007.
- ARRAES, A. A.; BARRETO, F. M. S. e ARAÚJO, J. C. *Use of atrazine and groundwater availability in Brazil*. XIII World Water Congress, Montpellier. Proceedings. Johanesburg: International Water Resources Association. 2008.
- BATTAGLIN, W. A.; FURLONG, E. T.; BURKHARDT, M. R. e PETER, C. J. Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. *The Science of The Total Environment*, v. 248, n. 2-3, p. 123-133, 2000.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE - BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. *Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências*. Brasília - DF. 2004. p. 256-270. 2004.
- BRASIL. *Resoluções CONAMA: 1984 à 2008*. Disponível em <http://www.mma.gov.br>. Acesso em 23/03/2009.
- CDW - HEALTH CANADA. *Water Quality. reports and publications. Guidelines for Canadian drinking water quality*. Disponível em http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/intro-eng.php. Acesso em 21/02/2009.
- DESCHAMPS, F. C.; NOLDIN, J. A. e EBERHARDT, D. S. Resíduos de agroquímicos em águas nas áreas de arroz irrigado em Santa Catarina. *Anais Simpósio Brasileiro de Arroz Irrigado*, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Current drinking water standards* 2009. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>

Acesso em 24/02/2009.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA - EPAGRI. *Relatório da Gerência Regional de Rio do Sul*. Rio do Sul. 2001. p. 1-35. . 2001.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F. e FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, p. 659-667, 2002.

FRANK, R.; BRAUN, H. E.; HOLDREICK, M. V.; SIRONS, G. J. e RIPLEY, B. D. Agriculture and Water-Quality in the Canadian Great-Lakes Basin .5. Pesticide Use in 11 Agricultural Watersheds and Presence in Stream Water, 1975-1977. *Journal of Environmental Quality*, v. 11, n. 3, p. 497-505, 1982.

FREY, M. P.; SCHNEIDER, M. K.; DIETZEL, A.; REICHERT, P. e STAMM, C. Predicting critical source areas for diffuse herbicide losses to surface waters: Role of connectivity and boundary conditions. *Journal of Hydrology*, v. 365, n. 1-2, p. 23-36, Feb 15 2009.

GIBSON, G. e KOIFMAN, S. Agricultural toxic use and temporal distribution of male birth rate in the state of Paraná, Brazil. *Revista Pan-americana De Salud Pública-Pan American Journal of Public Health*, v. 24, n. 4, p. 240-247, Oct 2008.

GILLIOM, R. J. Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 10, p. 3407-3413, May 15 2007.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C. e ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, n. 6, p. 632-637, 2008.

GUERIT, I.; BOCQUENE, G.; JAMES, A.; THYBAUD, E. e MINIER, C. Environmental risk assessment: A critical approach of the European TGD in an in situ application. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 71, n. 1, p. 291-300, Sep 2008.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R. e BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*, v. 42, n. 13, p. 3315-3326, 2008.

HILL, B. D.; MILLER, J. J.; HARKER, K. N.; BYERS, S. D.; INABA, D. J. e ZHANG, C. Estimating the relative leaching potential of herbicides in Alberta soils. *Water Quality Research Journal of Canada*, v. 35, n. 4, p. 693-710, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa de Informações básicas municipais: perfil dos municípios brasileiros - meio ambiente*. Rio de Janeiro. 2005. p. 382.

INSTITUT FRANÇAIS DE L'ENVIRONNEMENT - IFEN. *Les pesticides dans les eaux : Données 2005*. Relatório nº 9. Dezembro/2005. p. 1-39. 2005.

KAHLE, M.; BURGER, I. J.; HAUSER, A.; MUILLER, M. D. e POIGER, T. Azole Fungicides: Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 19, p. 7193-7200, 2008.

KONSTANTINOU, I. K.; HELA, D. G. e ALBANIS, T. A. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, v. 141, n. 3, p. 555-570, Jun 2006.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. e ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *Journal of Environmental Quality*, v. 31, n. 1, p. 256-268, Jan-Feb 2002.

LACAS, J. G.; VOLTZ, M.; GOUY, V.; CARLUER, N. e GRIL, J. J. Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. *Agronomy for Sustainable Development*, v. 25, n. 2, p. 253-266, Apr-Jun 2005.

MARCHEZAN, E.; CAMARGO, E. R.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. D. O.; MACEDO, V. R. M. e MARCOLIN, H. Dispersão dos herbicidas clomazone, quinchlorac e propanil nas águas da bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, no período de cultivo do arroz irrigado. *Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado*, 3, Reunião da Cultura do Arroz Irrigado., p. 689-691, 2003.

MARTINEZ, R. C.; GONZALO, E. R.; LAESPADA, E. F. e SAN ROMAN, F. J. S. Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *Journal of Chromatography A*, v. 869, n. 1-2, p. 471-480, Feb 11 2000.

MCMAHON, K.; NASH, S. B.; EAGLESHAM, G.; MULLER, J. F.; DUKE, N. C. e WINDERLICH, S. Herbicide contamination and the potential impact to seagrass meadows in Hervey Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, v. 51, n. 1-4, p. 325-334, 2005.

PAPADOPOLOU-MOURKIDOU, E.; KARPOUZAS, D. G.; PATSIAS, J.; KOTOPOULOU, A.; MILOTHRIDOU, A.; KINTZIKOGLOU, K. e VLACHOU, P. The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II. Monitoring study in the south part of the basin. *Science of The Total Environment*, v. 321, n. 1-3, p. 147-164, 2004.

PERES, F. e MOREIRA, J. C. Health, environment, and pesticide use in a farming area in Rio de Janeiro State, Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 23, p. S612-S621, 2007a.

PERES, F. e MOREIRA, J. C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um polo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 23, p. S612-S621, 2007b.

PINHEIRO, A. e ROSA, F. C. Classificação dos pesticidas usados na bacia do Itajaí quanto ao risco de degradação dos recursos hídricos. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 18, p. 45-58, 2008.

PINHEIRO, A.; BERTOLDI, J.; KAUFMANN, V.; VIBRANS, A. C. Distribuição do uso do solo na zona ripária de bacias agrícolas de pequeno a médio porte. *Revista Árvore* (submetido), 2008.

- PRAMMER, B. Directiva 98/83/CE do Conselho relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias.*, v. 1, n. 1, p. 1-23, 1998.
- PRETTY, J. Agricultural sustainability: concepts, principles and evidence. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, v. 363, n. 1491, p. 447-465, Feb 12 2008.
- PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONCALVES, F. F.; MACHADO, S. D. e MARCHEZAN, E. Pollution of water by herbicides used in the irrigated rice cultivation in the central area of Rio Grande do Sul State, Brazil: Theoretical prediction and monitoring. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 605-609, Jul-Aug 2005.
- REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A. e FREDE, H. G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment*, v. 384, n. 1-3, p. 1-35, Oct 1 2007.
- SILVA, M. R. e TONIAL, I. B. Verificação dos teores residuais de agroquímicos organoclorados em águas, no rio Chopim e seus afluentes, rio Caldeiras, rio Bandeira e rio Lontras no município de Palmas - PR. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 9, n. 4, p. 45-55, 2004.
- TERRA, F. H. B. e PELAEZ, V. *A evolução da indústria de agrotóxicos no Brasil de 2001 a 2007: a expansão da agricultura e as modificações na lei de agrotóxicos* XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. 2008.
- THURMAN, E. M.; BASTIAN, K. C. e MOLLHAGEN, T. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the High Plains of West Texas. *Science of the Total Environment*, v. 248, n. 2-3, p. 189-200, Apr 5 2000.
- VIBRANS, A. C. *A cobertura florestal da bacia do rio Itajaí - elementos para uma análise histórica*. (Doutorado) - Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. p. 240.
- WAICHMAN, A. V.; EVE, E. e NINA, N. C. D. Do farmers understand the information displayed on pesticide product labels? A key question to reduce pesticides exposure and risk of poisoning in the Brazilian Amazon. *Crop Protection*, v. 26, n. 4, p. 576-583, Apr 2007.
- WANG, H. Z.; GAN, J.; ZHANG, J. B.; XU, J. M.; YATES, S. R.; WU, J. J. e YE, Q. F. Kinetic Distribution of C-14-Metsulfuron-methyl Residues in Paddy Soils under Different Moisture Conditions. *Journal of Environmental Quality*, v. 38, n. 1, p. 164-170, Jan-Feb 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. 1st Addendum to vol. 1. Disponível em http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf. Acesso em 29/02/2009.

Adilson Pinheiro Doutor, professor do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Regional de Blumenau. Email: pinheiro@furb.br

Marcos Rivail da Silva Doutor, professor do Departamento de Química da Universidade Regional de Blumenau. Email: rivail@furb.br

Raquel Kraisch Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da FURB. Email: raquelkraisch@yahoo.com.br