

# QUANTIFICAÇÃO DE HERBICIDAS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

SANTOS, E.A. (PPGPG, UFVJM, Diamantina/MG – edsonapsant@yahoo.com.br); CORREIA, N.M. (EMBRAPA Hortaliças, Brasília/DF - nubia.correia@embrapa.br); SILVA, J.R.M. (FCA, UNESP, Botucatu/SP - beto@fca.unesp.br); VELINI, E.D. (FCA, UNESP, Botucatu/SP - velini@fca.unesp.br); DURIGAN, J.C. (FCAV, UNESP, Jaboticabal/SP - durigan@reitoria.unesp.br); PITELLI, R.A. (FCAV, UNESP, Jaboticabal/SP - pitelli@fcav.unesp.br)

**RESUMO:** Objetivou-se, com os trabalhos, quantificar herbicidas por meio de análise multirresíduo, em amostras de água coletadas em poços semiartesianos e nascentes, em uma área rural da cidade de Jaboticabal (SP). Foram coletadas amostras em 32 poços e 13 nascentes, em três épocas: novembro de 2010, fevereiro e maio de 2011. Foram coletadas, adicionalmente, amostras em uma residência na área urbana. Foi realizada análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, por meio de injeção direta das amostras. Foram avaliados ametryn, atrazine, amicarbazono, clomazone, diclosulan, diuron, hexazinone, imazapic, imazapyr, isoxaflutole, pendimethalin, s-metolachlor, sulfentrazone, sulfometuron-methyl e tebuthiuron. O método de avaliação apresentou coeficientes de correlação superiores a 99% para todos os herbicidas, além disso, os limites de quantificação foram de 3,13 (diuron), 1,56 (pendimethalin) e 0,391  $\mu\text{g L}^{-1}$  para os outros analitos. Como resultados, não foi detectado qualquer herbicida nas amostras coletadas na área urbana ou em fevereiro de 2011, porém, cinco amostras coletadas em poços e três coletadas em nascentes apresentaram limites quantificáveis dos herbicidas hexazinone (apenas em poços), imazapyr e sulfentrazone.

**Palavras-chave:** HPLC-MS/MS, poços semiartesianos, nascentes, sulfentrazone

## INTRODUÇÃO

Diante da grande quantidade de herbicidas utilizada nos campos, uma vez no ambiente, esses produtos podem não atingir o alvo e ser perdidos para outros compartimentos, como os corpos de água. Em função das características físico-químicas, existe portanto, a possibilidade de detecção dos mesmos em água de poços e nascentes, adicionalmente, de acordo com o sistema de tratamento de água em cidades, é possível a detecção dos produtos, inclusive, em amostras de água residencial (Lagana et al., 2002).

Em trabalho recente, de monitoramento de água subterrânea em 64 países europeus, foi observado que os herbicidas são os produtos fitossanitários mais frequentemente detectados (Loos et al., 2010). No Brasil, após monitoramento por quatro anos, Gomes et al. (2006) verificaram que o herbicida tebuthiuron é detectado em poços semiartesianos (53 metros). Esses autores relacionam o fato à utilização do produto na cana-de-açúcar e às características físicas do solo na microbacia em estudo.

Dentre os fatores envolvidos na detecção de um herbicida em água subterrânea, o mais importante diz respeito à sua capacidade de lixiviar no perfil do solo até atingir o lençol freático e o poço, mas em muitos casos, ocorre escoamento superficial e a chegada do herbicida pelas paredes do poço (Ritter, 1990). Uma vez nesse ambiente, nascentes também podem conter herbicidas, pois são pontos de descarga do aquífero. Vale ressaltar que essas duas fontes de água são comumente utilizadas para consumo humano, principalmente em zonas rurais, onde não há serviço público de saneamento.

Nesse sentido, em função do risco que um produto fitossanitário confere à saúde humana, por meio de diversos testes toxicológicos, agências de proteção à saúde humana, e ao meio ambiente, monitoram os corpos de água e definem limites máximos permitidos dos produtos em água. Porém, no Brasil, apesar da importância dos herbicidas e da agricultura, poucos produtos têm os limites máximos permitidos em água, adicionalmente, os trabalhos de detecção e herbicidas em águas subterrâneas são escassos.

Assim, objetivou-se com o trabalho quantificar herbicidas em amostras de água coletadas em poços semiartesianos e nascentes, em uma área cultivada basicamente com cana-de-açúcar no norte do Estado de São Paulo.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

A área de coleta das amostras de água compreendeu a cidade de Jaboticabal (SP), no norte do estado. Foram estabelecidos 46 pontos de coleta, sendo 45 na zona rural e 1 na cidade. A zona rural está inserida na microbacia hidrográfica do Córrego Rico, com altitude entre 410 e 740 metros, clima classificado como Kwa (Koeppen), cultivo predominante de cana-de-açúcar, e em menores áreas, citrus, milho, hortaliças, eucalipto, café, mandioca, banana e abacaxi. O solo predominante é classificado como latossolo nas áreas baixas e argissolo nas encostas (Pissarra et al., 2004).

Na área existem dezenas de residências e a água utilizada para consumo advém de poços semiartesianos e nascentes. Nesse sentido, foram coletadas amostras de água em 32 poços e 13 nascentes. As coletas foram realizadas em três épocas (28/11/2010, 08/02/2011 e 18/05/2011), utilizando-se a bomba de sucção dos poços. No caso de nascentes, a água foi coletada diretamente no olho de água. Cada amostra era composta por três amostras simples que após unidas, eram acomodadas em frasco âmbar e

transportadas em caixa de isopor, com gelo, para armazenamento a -20 °C até o momento das análises.

As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), na Faculdade de Ciências Agrônômicas – FCA da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho - UNESP campus de Botucatu.

Após descongelarem, as amostras foram agitadas e 2,0 mL foram filtrados (filtros 0,45 µm e membrana 13 mm). Finalmente, foram acondicionadas em *vial* âmbar (9,0 mm) para análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (HPLC-MS/MS), por meio de injeção direta.

Para a confecção da curva analítica, foram utilizados oito pontos e a pureza dos produtos utilizados é acima de 99,8%. Os demais parâmetros referentes à análise são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros relacionados à quantificação dos herbicidas por HPLC/MS/MS. TR: Tempo de Retenção (minutos), CC: Coeficiente de Correlação da Equação (%), AP: Analito Principal, IS: Íon Secundário. Jaboticabal, SP.

Analito	TR	Equação de linearidade	CC	Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )			
				AP	IS1	IS2	IS3
Ametryn	8,53	y = 20700x - 2880	99,5	228,13	186,1	68,1	96,2
Amicarbazone	7,85	y = 15900x - 9610	99,3	505,31	165,3	264,2	183,3
Atrazine	8,82	y = 6580x - 432	99,8	216,24	174,2	68,1	104,1
Clomazone	9,12	y = 11200x + 3810	99,4	240,20	125,1	89,1	99,1
Diclosulan	8,13	y = 4040x + 176	99,5	405,94	160,9	90,2	125,1
Diuron	8,98	y = 191x + 158	99,2	234,03	72,0	73,1	174,0
Hexazinone	8,28	y = 12100x - 411	99,6	253,30	171,2	71,2	85,2
Imazapic	6,96	y = 1690x - 530	95,2	276,14	163,2	69,1	86,1
Imazapyr	6,18	y = 810x - 57,5	99,6	262,12	78,2	69,2	86,2
Isoxaflutole	8,53	y = 5990x + 849	99,5	360,05	251,2	220,2	144
Pendimethalin	10,98	y = 5090x - 1350	99,6	282,21	212,2	194,2	118,1
S-metolachlor	9,77	y = 10100x + 3010	99,7	284,21	252,3	176,2	91,1
Sulfentrazone	8,02	y = 1250x + 2000	99,2	386,95	110,2	146,1	273,1
Sulfometuron-methyl	7,85	y = 3800x - 111	99,6	365,08	150,2	107,1	67,2
Tebuthiuron	8,25	y = 10500x - 959	99,0	229,25	172,3	116,1	62

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método proposto apresentou linearidade e sensibilidade. Os limites de quantificação foram de 3,13 µg L<sup>-1</sup> para diuron, 1,56 µg L<sup>-1</sup> para pendimethalin e 0,391 µg L<sup>-1</sup> para os demais herbicidas. Nas amostras de água coletadas na área urbana, não foi detectado qualquer herbicida, porém, na zona rural foi possível a quantificação de três herbicidas dos 15 avaliados.

O herbicida mais frequente nas amostras de água foi o sulfentrazone. Quantificado em resíduo de até 0,640  $\mu\text{g L}^{-1}$  em amostra de água coletada em novembro de 2010 em uma nascente, esse herbicida foi responsável por mais de 60% dos resíduos quantificados. Além disso, foi quantificado em poço com profundidade de 150 metros e em todas as épocas (Tabela 2).

**Tabela 2.** Resíduos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de herbicidas quantificados por HPLC/MS/MS em amostras de água coletadas em nascentes e poços, em três épocas, na microbacia hidrográfica do Córrego rico. Jabotcabal, SP.

Herbicida	Nascente		Poços semiartesianos			
	Nov/2010	Mai/2011	Prof. (m)	Nov/2010	Fev/2011	Mai/2011
Hexazinone	-	-	68	-	-	0,718
Imazapyr	-	0,553	130	-	0,403	
	0,504		150	0,606		
Sulfentrazone	0,640	-	110		0,521	
			120			0,413

Esse produto apresenta excelente controle de plantas daninhas ciperáceas e convolvuláceas, que são muito importantes na cultura da cana-de-açúcar. Adicionalmente, o produto tem meia-vida aproximada de 560 dias, coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ) de  $43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , solubilidade em água igual a  $490 \text{ mg/L}^{-1}$ . Tais fatores, adicionados a outros, ranqueiam o produto como forte contaminante de água subterrânea (Gustafson, 1989; Laskowski et al., 1982).

O imazapyr foi quantificado em fevereiro de 2011, em uma amostra de nascente, e em maio de 2011 em uma amostra de água coletada em um poço de 130 metros de profundidade, em resíduo máximo de  $0,553 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 2). Assim como o sulfentrazone, tal herbicida tem muita importância na cultura da cana-de-açúcar. É indicado para aplicação em pré ou pós-emergência, sendo que sua movimentação no solo é muito influenciada pelo pH (Ismail e Ahmad, 1994). Segundo Monquero et al. (2008), o imazapyr é menos lixiviável que ametryn, hexazinone e diuron, em Latossolo Vermelho distrófico, mesmo assim, é classificado como medianamente perigoso a corpos de água em função de sua solubilidade ( $11.300 \text{ mg L}^{-1}$ ), segunda maior dos herbicidas aqui avaliados.

O produto de maior solubilidade em água é o hexazinone, que foi quantificado em uma amostra de poço semiartesiano, coletada em maio de 2011, na concentração de  $0,718 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 2). Em função da alta solubilidade ( $33.000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e o baixo poder de sorção no solo ( $K_{oc} = 54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), esse herbicida é muito propenso a contaminar água subterrânea por ser aplicado na época seca, além disso, o baixo teor de matéria orgânica no solo da

área de estudo (Pissarra et al., 2004) e a ocorrência de chuvas intensas, podem direcionar o produto aos lençóis freáticos em função de sua estabilidade uma vez na solução do solo.

## CONCLUSÕES

Na microbacia hidrográfica do Córrego Rico, o herbicida sulfentrazone foi detectado em níveis quantificáveis em concentração máxima de  $0,640 \mu\text{g L}^{-1}$  em amostra de água coletada em nascente. O mesmo herbicida também é quantificado em poços semiartesianos em profundidade de até 150 metros.

O imazapyr também é contaminante de nascentes e poços e o hexazinone é contaminante em água coletada em poço semiartesiano, com profundidade de 68 metros, em concentração de  $0,718 \mu\text{g L}^{-1}$ .

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e à FAPEMIG pelo apoio na realização e publicação do trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.
- ISMAIL, B.S.; AHMAD, A.R. Attenuation of the herbicidal activities of glufosinate and imazapyr in two soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v.47, n.2, p.279-285, 1994.
- LAGANA, A. et al. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. **Analytica Chimica Acta**, v.462, n.2, p.187-198, 2002.
- LASKOWSKI, D. A., GORING, C. A., MCCALL, P. J., and SWANN, R. L. Terrestrial environment. In: CONWAY, R. A. (Ed.). **Environmental risk analysis for chemicals**. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1982. p. 198-240.
- LOOS, R. et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4115-4126, 2010
- MONQUERO, P.A. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta daninha**, v. 26, n. 2, p. 2008
- PISSARRA, T.C.T. et al. Avaliação de características morfométricas na relação solo-superfície da Bacia Hidrográfica do Córrego Rico, Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.2, p.297-305, 2004.
- RITTER, W.F. Pesticide contamination of ground water in the United States. A review. **Journal of Environmental Science and Health**, Part B, v. 25, n. 1, p.1-29, 1990