

QUANTIFICAÇÃO DE HERBICIDAS EM ÁGUA SUPERFICIAL 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: De acordo com a importância do uso de herbicidas no Brasil, e do pequeno número de trabalhos com o propósito de investigar as perdas desses produtos para corpos de água, objetivou-se com esse estudo, avaliar a contaminação de amostras de água de chuvas, córregos e lagoas, pelos herbicidas ametryn, amicarbazone, atrazine, clomazone, diclosulan, diuron, hexazinone, imazapic, imazapyr, isoxaflutole, pendimethalin, s-metolachlor, sulfentrazone, sulfometuron-methyl e tebuthiuron. As amostras foram coletadas em área agrícola do norte do Estado de São Paulo, em três épocas do ano, e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, por meio de injeção direta das amostras. O método de avaliação se mostrou linear, uma vez que o coeficiente de correlação para os analitos foi superior a 99%. Os limites de quantificação foram de 3,13 (diuron), 1,56 (pendimethalin) e 0,391 $\mu\text{g L}^{-1}$ (demais analitos). A matriz com maiores frequências de herbicidas é o córrego, os produtos mais detectados foram sulfentrazone, atrazine e hexazinone e as concentrações máximas detectadas foram: 10,40 (atrazine); 7,65 (diuron); 4,30 (hexazinone) e 10,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (s-metolachlor).

Palavras-chave: atrazine; diuron; HPLC-MS/MS; s-metolachlor

INTRODUÇÃO

Na agropecuária, atividades como aplicação de insumos, movimentação de solo e os tratamentos culturais, quando realizados com desatenção a fatores edafoclimáticos ou diante de deficiências técnicas de operários ou em equipamentos, possibilitam perdas de herbicidas para locais onde podem provocar danos a organismos não alvo.

O Brasil é o maior consumidor de produtos fitossanitários e a utilização é fundamental na busca pelo potencial máximo de produção das plantas. Porém, em função dos problemas técnicos supracitados e do grande volume de produtos, em recentes trabalhos, é relatada a

detecção de ingredientes ativos em ambientes não alvo, principalmente moléculas de herbicidas em amostras de água superficial. Dentre os fatores relacionados à maior detecção de herbicidas, está a quantidade de produtos: aproximadamente 60% do volume total de produtos fitossanitários utilizados são herbicidas (Gianessi, 2013).

Dentre os herbicidas, mais frequentemente detectados em corpos de água, estão ametryn, clomazone, diuron, hexazinone, sulfentrazone e tebuthiuron, que são utilizados, conjuntamente, em culturas importantes como amendoim, arroz, café, cana-de-açúcar, milho e soja. De acordo com modelos de ranqueamento, quanto aos riscos de detecção das moléculas em amostras de água, esses produtos são destaque em função de suas características físico-químicas, principalmente a solubilidade, a adsorção ao solo, a pressão de vapor e a meia-vida (Senseman, 2007).

Apesar da grande extensão territorial agrícola do Brasil, da quantidade de herbicidas aplicados, dos regimes pluviais e diferentes formas de manejo agrícola, são escassos trabalhos sobre detecção dos produtos em amostras de água, principalmente em precipitações. Por outro lado, diversos outros países possuem programas de monitoramento dos corpos de água quanto à presença de produtos fitossanitários. Dessa forma, objetivou-se com os trabalhos, verificar a contaminação, por herbicidas, de amostras de água coletadas de precipitações, córregos e lagoas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram amostrados 28 pontos em córregos, 18 lagoas e 4 locais foram selecionados para amostragem de água de chuva, todos localizados na Microbacia Hidrográfica do Córrego Rico, situado no Norte do Estado de São Paulo, compreendendo as cidades de Jaboticabal, Monte Alto, Taquaritinga, Santa Ernestina e Guariba. As coletas foram realizadas em três épocas: época 1 (29/11/10 a 08/12/10), época 2 (01/02/11 a 08/02/2011) e época 3 (09/05/2011 a 18/05/2011), correspondendo ao início, meio e final do período chuvoso na região. Além disso, em cada ponto, foram coletadas três amostras simples que geraram uma amostra composta de 0,2 L, que foi mantida congelada (-20 °C) até o momento das análises.

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

Em laboratório, as amostras foram agitadas e 2,0 mL foram submetidos à filtração utilizando-se de filtros Millex HV Millipore, com 0,45 µm e membrana durapore 13 mm. Após, 1,5 mL foram acondicionados em *via* âmbar de 9,0 mm para injeção no sistema de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS/MS). As separações cromatográficas foram realizadas através de uma coluna de C18

(Synergi 2,5 μ , Fusion RP 100 Å e 50 x 4,6 mm). O fluxo utilizado foi de 0,4 mL min⁻¹ e volume de injeção de 30 μ L. A fase móvel foi constituída por metanol e água, com 0,5% de ácido acético em modo gradiente, com proporção entre os solventes (metanol:água) iniciando em 20:80 até oito minutos, 95:5 que se manteve até 12 minutos, e aos 15 minutos, retornando à condição inicial. O tempo de corrida foi de 19 minutos.

Para captura dos eltrons após separação no sistema cromatográfico, foi utilizado espectrômetro de massas, modelo 3200 Q TRAP (Applied Biosystems) com híbrido triplo quadrupolo.

Finalmente, a linearidade do método foi determinada por meio da injeção de oito concentrações em triplicata dos herbicidas (padrões). Posteriormente, o coeficiente angular e linear assim como o coeficiente de correlação foram mensurados por meio do programa Excel. O limite de quantificação foi determinado a partir das médias dos valores das amostras em branco (sete réplicas) mais dez vezes o desvio padrão das amostras em branco.

Foram selecionados os herbicidas ametryn, amicarbazone, atrazine, clomazone, diclosulan, diuron, hexazinone, imazapic, imazapyr, isoxaflutole, pendimethalin, s-metolachlor, sulfentrazone, sulfometuron-methyl e tebuthiuron para análise, e os resultados, foram avaliados de forma qualitativa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método proposto apresentou linearidade e sensibilidade. Os limites de quantificação foram de 3,13 μ g L⁻¹ para diuron, 1,56 μ g L⁻¹ para pendimethalin e 0,391 μ g L⁻¹ para os demais herbicidas. Adicionalmente, os coeficientes de correlação determinados foram superiores a 0,99, para todos os herbicidas. Na tabela 1 são apresentadas as equações de linearidade.

Tabela 1. Equação de linearidade determinada para 15 herbicidas avaliados por HPLC/MS/MS. Jaboticabal, SP.

Herbicida	Equação	Herbicida	Equação	Herbicida	Equação
Ametryn	y=20700x - 2880	Diuron	y=191x + 158	Pendimethalin	y=5090x - 1350
ACBZ ¹	y= 15900x - 9610	Hexazinone	y=12100x - 411	S-metolachlor	y=10100x + 3010
Atrazine	y=6580x - 432	Imazapic	y=1690x - 530	Sulfentrazone	y=1250x + 2000
Clomazone	y=11200x + 3810	Imazapyr	y=810x - 57,5	Sulfometuron ²	y=3800x - 111
Diclosulan	y=4040x + 176	Isoxaflutole	y=5990x + 849	Tebuthiuron	y=10500x - 959

¹Amicarbazone. ² Sulfometuron-methyl.

Dentre os 15 herbicidas avaliados, ametryn, amicarbazone, clomazone, diclosulan, isoxaflutole, pendimethalin, sulfometuron-methyl e tebuthiuron não foram detectados ou

quantificados. Por outro lado, dos produtos quantificados, atrazine e s-metolachlor foram detectados em níveis acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 2).

Tabela 2. Resíduos de herbicidas ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinados por HPLC-MS/MS em amostras de água coletadas em três matrizes e em três épocas na microbacia hidrográfica do Córrego Rico, SP. Jaboticabal, SP.

Herbicida	29/11/10 a 08/12/10		01/02/11 a 08/02/2011		09/05/2011 a 18/05/2011		
	Lagoa	Córrego	Lagoa	Córrego	Chuva	Lagoa	Córrego
Atrazine	- ¹	10,40	-	3,00 4,80 5,80	-	1,67 0,56	0,47
Diuron	-	7,65	-	5,49	-	-	-
Hexazinone	-	0,74 0,98	0,54	1,04 1,97 4,30	-	-	-
Imazapic	-	1,52	-	-	-	-	-
Imazapyr	-	-	-	-	-	-	-
S-metolachlor	-	10,20	-	-	-	-	-
	0,41				0,80		0,40
							0,44
							0,48
Sulfentrazone	-	-	-	-	-	-	0,83
							1,10
							1,22
	0,43						0,56

¹ Resíduo abaixo do limite de quantificação ou não detectado.

Das 150 amostras (50 coletas em três épocas), 27 apresentaram resíduos de herbicidas quantificáveis, sendo que a matriz mais importante foi o córrego, onde foram registradas quase 80% dessas amostras (Tabela 2). Isso provavelmente se dá em função de características de manejo da área.

Na região predominam solos arenosos e a atividade praticada em mais de 80% da área é o cultivo de cana-de-açúcar. Nas lavouras os córregos são mais expostos à contaminação pelos produtos fitossanitários, porque ocorrem em grande número e são desprotegidos em função da existência de poucas matas ciliares (Donadio, et al., 2005; Satake et al., 2012). Além disso, as operações de preparo do solo para plantio, principalmente nas áreas com inclinação (Pissarra et al., 2004), permitem que o solo seja carregado pela água da chuva até os córregos.

Com relação às épocas, foi observado menor volume de resíduos em amostras coletadas em maio. Isso provavelmente se dá em função do menor volume de chuvas e diminuição das práticas de preparo do solo nessa época, fatores que atenuam os efeitos negativos da chegada dos produtos aos corpos de água.

Finalmente, dentre os produtos mais contaminantes estão sulfentrazone e hexazinone (Tabela 2). Provavelmente, a quantificação desses produtos se deu em função da grande importância dos mesmos no manejo de plantas daninhas em cana-de-açúcar, especialmente em função de suas características como a solubilidade do hexazinone e meia vida do sulfentrazone.

CONCLUSÕES

Por meio do método HPLC-MS/MS foi possível a quantificação dos herbicidas atrazine, diuron, hexazinone, imazapic, imazapyr, s-metolachlor e sulfentrazone em águas coletadas na microbacia hidrográfica do Córrego rico, SP. A maior porcentagem de amostras contaminadas foi composta por aquelas advindas de córregos, finalmente, amostras de água coletadas em novembro e fevereiro possuem maior volume de resíduos em relação àquelas de maio.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DONADIO, N.M.M. et al. Qualidade da água de nascentes com diferentes usos do solo na bacia hidrográfica do Córrego Rico, São Paulo, Brasil. **Engenharia Agrícola**, v.25, n.3, p. 115-125, 2005.
- GIANESSI, P.L. The Increasing Importance of Herbicides in Worldwide Crop Production. **Pest Management Science**, doi: 10.1002/ps.3598
- 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.
- SATAKE, F.M. et al. Qualidade da água em propriedades rurais situadas na bacia hidrográfica do Córrego Rico, Jaboticabal/SP. **Ars Veterinaria**, v. 28, n. 1, p.48-055, 2012
- SENSEMAN, S.A. (Ed.). **Herbicide handbook**. 9.ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.