

(x) Graduação () Pós-Graduação

MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS EM SOLO EM DOIS MUNICÍPIOS DA REGIÃO NOROESTE DO RIO GRANDE DO SUL

**Gabrielle dos Santos Leite,
Universidade Federal da Fronteira Sul,
santosleitegabrielle@gmail.com**

**Carminé Mallmann Haas,
Universidade Federal da Fronteira Sul,
carminahaas25@gmail.com**

**Lize Elena Kaufmann Back,
Universidade Federal da Fronteira Sul,
lize-kaufmann@hotmail.com**

**Iara Denise Endruweit Batisti,
Universidade Federal da Fronteira Sul,
iara.battisti@uffs.edu.br**

**Liziara da Costa Cabrera,
Universidade Federal da Fronteira Sul,
liziara.cabrera@uffs.edu.br**

RESUMO

O uso de agrotóxicos para controle de pragas e garantir a produção de alimentos tem aumentado e sua aplicação indiscriminada é uma problemática referente à contaminação do solo e dos recursos hídricos. Neste trabalho, foram monitorados 18 agrotóxicos em amostras de solo coletadas em dois municípios da região noroeste do Rio Grande do Sul, nas estações do inverno (agosto - 2020) e primavera (novembro - 2020), através do método otimizado e validado QuEChERS acetato, foram identificados, em diferentes concentrações, 07 compostos nas amostras de solo. A presença de agrotóxicos nessa matriz reafirma a importância de seu contínuo monitoramento.

Palavras-chave: Pesticidas; Contaminantes; Solo; Monitoramento.

1 INTRODUÇÃO

A presença de agrotóxicos em matrizes ambientais, como o solo, tem efeitos adversos que variam com a concentração, a quantidade e exposição (SABARWAL, 2018).

Assim, o uso de agrotóxicos gera uma atenção especial, visto que pode ser uma via importante de exposição humana. Os efeitos que os agrotóxicos podem causar na saúde humana não são totalmente conhecidos, mas alguns estudos mostram que eles podem atuar como desreguladores endócrinos e seus efeitos a longo prazo (PICCOLI et al., 2016).

Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo otimizar e validar um método analítico visando investigar a presença de multirresíduos de agrotóxicos em solo próximo a lavouras e próximo aos poços de água para abastecimento público, em dois municípios da região noroeste do Rio Grande do Sul.

2 METODOLOGIA

A área de estudo faz parte da mesorregião noroeste do Rio Grande do Sul, especificamente, os municípios de Porto Mauá e Tuparendi, ambos se caracterizam pela intensa atividade agrícola, tendo como principais culturas soja, milho e trigo, e na pecuária a criação de bovinos e suínos.

Com a finalidade de verificar a presença de resíduos de agrotóxicos no solo, realizou-se às amostragens nas estações inverno (agosto - 2020) e primavera (novembro - 2020), sendo coletadas em 5 pontos no município de Tuparendi e 3 de Porto Mauá. Essas amostras foram coletadas a 10 metros de poços de água e lavouras.

Para otimização e validação do método QuEChERS acetato foi utilizado para fortificações do solo de mistura padrão de 18 agrotóxicos. O solo utilizado para validação do método foi coletado em uma área sem uso de agrotóxico.

Para validar o método, foi averiguado a linearidade, exatidão, e precisão intermediária (no mesmo dia e entre dias) e efeito matriz, a partir de sete concentração, de 1,25 a 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Assim, realizou-se a fortificação de cada nível em triplicata e injeção no LC-MS em triplicata (n=9). O procedimento foi repetido em 2 dias distintos a fim de avaliar a precisão entre dias. A validação do método QuEChERS e LC-MS seguiu as Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2020).

Para extração de 18 agrotóxicos multiclassas, entre eles herbicidas, inseticidas e fungicidas, inicialmente foi pesado 10 g de solo, dispondo-o em um tubo falcon de 50 mL e adicionando 5 mL de água ultrapura, seguida de uma breve agitação e adição de 10 mL de

acetonitrila acidificada com 1% de ácido acético, grau HPLC. A mistura foi submetida à vigorosa agitação com vórtex por 1 minuto e em seguida, adicionados os sais de extração: 6 g de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e 1,5 g de acetato de sódio ($C_2H_3NaO_2$). Foi realizada nova agitação, seguida de centrifugação a 8500 rpm durante 8 min. Para a etapa de limpeza da amostra, 1,5 mL do sobrenadante foi transferido para um tubo falcon de 15 mL, contendo 0,1 g de C18 e 0,3 g de $MgSO_4$. Essa mistura foi novamente agitada por 1 minuto com vórtex e centrifugada a 5000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante retirado foi filtrado (Syringe Filters Nylon 0,45 μm) e injetado no HPLC.

Para a análise cromatográfica, o método instrumental utilizado foi a LC-MS, por meio de um Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020 e com uma coluna analítica Athena com C18 (50 mm x 2,1 mm d.i x 3,0 μm). A temperatura do forno da coluna foi estabilizada em 30 °C e a fase móvel foi composta por uma mistura binária de água ultrapura (A) e metanol (B), ambos com ácido fórmico grau HPLC 0,1% e formiato de amônia 5 mmol L⁻¹. O modo de eluição da fase móvel seguiu um comportamento em gradiente a uma vazão de 0,2 mL min⁻¹. E o tempo total de corrida foi de 13 minutos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dos resultados da validação do método cromatográfico para a QuEChERS foi obtido para os agrotóxicos epoxiconazol, fipronil, imazetapir, malationa e trifloxistrobina não tiveram precisão e exatidão satisfatórias e, portanto, foram quantificados nas amostras e excluídos do processo de validação. Os demais agrotóxicos apresentaram exatidão e precisão satisfatória na maioria dos níveis testados, sendo o menor nível que apresentou recuperação na faixa de 70-120% com RSD menor que 20, foi considerado o limite de quantificação do método (LOQ).

O método apresentou seletividade, pois não havia nenhum outro sinal no mesmo tempo de retenção e razão massa carga do analito, resultado esse obtido comparando os cromatogramas do solvente e do extrato da amostra isenta de agrotóxicos. A linearidade foi satisfatória com coeficiente de correlação (r) e coeficiente de determinação (R²) maiores de 0,99 tanto para as curvas no solvente quanto na matriz. Sendo o efeito de matriz foi considerado médio, menor que 30% para todos analitos (esse foi calculado através da comparação dos coeficientes de inclinação das curvas no solvente e no extrato da matriz). Dessa forma, para facilitar a rotina de laboratório, foi utilizado as curvas de calibração no solvente para quantificação das amostras.

Nas amostras de solo analisadas dos 18 agrotóxicos determinados, 7 estiveram acima

do limite de quantificação, sendo eles: 2,4-D (3 amostras), atrazina (1 amostra), azoxistrobina (6 amostras), difenoconazol (4 amostras), profenofós (2 amostras), tebuconazol (8 amostras) e tiametoxan (5 amostras).

Destaca-se que oito agrotóxicos não foram quantificados em nenhuma amostra, em sua grande maioria, devido a estes compostos possuírem um tempo de meia-vida curto no solo (menor que 30 dias), como é o caso do bentazone, carbofurano, clomazone, metsulfuron e penoxsulan, não sendo persistentes no solo. Já a ausência dos compostos ciproconazol, pirimicarbe e simazina nas amostras de solo, justifica-se possivelmente pela não utilização desses agrotóxicos, visto serem moderadamente persistentes no solo, com um tempo de meia-vida variando entre 70 a 140 dias segundo a IUPAC (2021).

4 CONCLUSÃO

Os agrotóxicos identificados nas amostras de solo são amplamente utilizados nas culturas agrícolas da região (soja, trigo e milho). Como as amostras de solo foram coletadas a aproximadamente 30 metros das lavouras, essa contaminação pode ocorrer devido à deriva. O período de plantio dessas culturas no noroeste gaúcho (inverno e primavera), coincide com os dois períodos de coletas, sendo o trigo uma das principais culturas de inverno que integram a rotação de culturas com a soja e o milho, assim, podendo ser justificada a presença desses agrotóxicos nas amostras de solo.

REFERÊNCIAS

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos: **DOQ-CGCRE-008-Revisão 09**. Rio de Janeiro-RJ, 2020.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Agrochemical Information. Global availability of information on agrochemicals. Disponível em <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/> Acessado em: 11 agosto 2021.

PICCOLI, C. et al. Pesticide exposure and thyroid function in an agricultural population in Brazil. **Environmental Research**, v. 151, p. 389–398, 2016.

SABARWAL, Akash; KUMAR, Kunal; SINGH, Rana P. Perigosos efeitos de pesticidas químicos na saúde humana - câncer e outras doenças associadas. **Toxicologia e farmacologia ambiental**, v. 63, p. 103-114, 2018.