

## Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil

### Pesticides monitoring in surface water of rice production areas in southern Brazil

Diekson Ruy Orsolin da Silva<sup>I</sup> Luis Antonio de Avila<sup>II</sup> Dirceu Agostinetto<sup>I</sup> Taisa Dal Magro<sup>I</sup>  
Ezequiel de Oliveira<sup>III</sup> Renato Zanella<sup>IV</sup> José Alberto Noldin<sup>V</sup>

#### RESUMO

*Os agrotóxicos aplicados em lavouras de arroz irrigado podem ser transportados aos mananciais hídricos. A determinação da extensão dessa contaminação é importante para alertar a sociedade e seus governantes para esse problema. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi monitorar a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais de sete regiões do sul do Brasil associadas ao cultivo de arroz irrigado em três épocas, na safra 2007/2008. As amostras de águas superficiais foram coletadas em três locais por região, totalizando 21 locais. Os agrotóxicos avaliados foram: clomazone, quinclorac, penoxsulam, imazethapyr, imazapic, carbofuran, 3-hidroxy-carbofuran, fipronil e tebuconazole. As amostras foram analisadas por LC-MS/MS. Imazethapyr, carbofuran e fipronil foram detectados em todas as regiões estudadas. Foi detectado maior número de agrotóxicos nas regiões da Depressão Central e Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, com detecção de oito agrotóxicos, dos nove estudados. A Região Sul apresentou a menor contaminação, com a detecção de apenas quatro agrotóxicos. Todas as amostras em todas as épocas continham ao menos um agrotóxico.*

**Palavras-chave:** contaminação, dispersão de agrotóxicos, dinâmica, resíduos.

#### ABSTRACT

*Pesticides applied in paddy rice can be transported to water bodies. The determination of the contamination extent is very important to alert the society and the politicians about the contamination issue. The objective of this study was to monitor pesticides in surface water in seven regions of south Brazil associated with the rice cropping in three different moments of the 2007/2008 growing season. Surface water*

*samples were collected at three locations per region, with a total of 21 locations. The pesticides evaluated were: clomazone, quinclorac, penoxsulam, imazethapyr, imazapic, carbofuran, 3-hydroxy-carbofuran, fipronil and tebuconazole. The samples were analyzed by LC-MS/MS. Imazethapyr, carbofuran and fipronil were detected in all regions studied. A higher number of pesticides were detected in the 'Depressão Central' and in the 'Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos' regions, with eight pesticides. The 'Região Sul' had the lowest contamination, with detection of only four pesticides in surface water. All samples in all season contained at least one pesticide.*

**Key words:** contamination, environmental fate, pesticide dispersion, residues.

#### INTRODUÇÃO

O uso de agrotóxicos na agricultura se faz necessário para a proteção das plantas cultivadas, para que estas expressem seu potencial produtivo. Porém, o manejo inadequado dos agrotóxicos nas culturas pode ter como consequência a contaminação dos mananciais hídricos (GUNNINGHAM & SINCLAR, 2005). Ao longo das últimas décadas, a expansão das áreas agrícolas e a maior intensidade de uso de agrotóxicos nessas áreas fizeram com que houvesse um aumento na preocupação com seus resíduos no ambiente.

Os mananciais hídricos, tanto superficiais, quanto subterrâneos, estão expostos a receber cargas

<sup>I</sup>Programa de Pós-graduação em Fitossanidade, Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), Pelotas, RS, Brasil.

<sup>II</sup>Departamento de Fitossanidade, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, UFPEL, Campus Universitário, CP 354, 96010-900, Pelotas, RS, Brasil. E-mail: laavilabr@gmail.com. Autor para correspondência.

<sup>III</sup>Curso de Agronomia, UFPEL, Pelotas, RS, Brasil.

<sup>IV</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brasil.

<sup>V</sup>Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), Estação Experimental de Itajaí, Itajaí, SC, Brasil.

de agrotóxicos. Os agrotóxicos podem atingir águas superficiais por drenagem, percolação lateral, escoamento superficial e subsuperficial, erosão, deriva e volatilização.

Dentre os cultivos agrícolas do Sul do Brasil, o arroz irrigado tem sido apontado como uma cultura com alto potencial contaminante dos mananciais hídricos. No Rio Grande do Sul, há trabalhos de monitoramento de agrotóxicos em lavouras de arroz irrigado (MATTOS et al., 2002), em bacias hidrográficas específicas, como as dos Rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim (MARCHEZAN et al., 2007), ou em rios específicos, como o Canal de São Gonçalo e Rio Piratini (GRUTZMACHER et al., 2008). Porém, faz-se necessário um monitoramento amplo das condições de contaminação dos rios das diversas regiões produtoras de arroz irrigado.

Dessa forma, foi realizado o monitoramento da ocorrência de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais, na estação de cultivo 2007/08, em três diferentes épocas e em sete regiões produtoras de arroz irrigado dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.

## MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado num total de sete regiões, sendo seis regiões produtoras de arroz do Estado do Rio Grande do Sul e uma região em Santa Catarina. Dentro de cada região, foram selecionados três municípios, com base na maior área cultivada com arroz e na sua posição geográfica. Os mananciais hídricos dentro de cada município foram escolhidos de acordo com a área cultivada de arroz irrigado dentro da bacia hidrográfica daquele manancial hídrico. As regiões, o local, o nome do manancial e a posição geográfica do ponto de amostragem são apresentados na tabela 1.

As amostras de água foram coletadas em três épocas, sendo a primeira anterior ao período de cultivo das lavouras orizícolas (entre os dias 24/10/07 a 8/11/07), a segunda durante o desenvolvimento da cultura (entre os dias 17/12/07 a 03/01/2008) e a terceira após a drenagem da água das lavouras para colheita (entre os dias 25/03/08 e 05/04/08).

Tabela 1– Regiões, local, nome e posição geográfica dos mananciais hídricos superficiais estudados no monitoramento.

Região, Estado	Local	Nome do manancial	Posição Geográfica do local de coleta	
			Latitude (Sul)	Longitude (Oeste)
Fronteira Oeste, RS	Uruguiana	Arroio Touro Passo	29° 39,207'	56° 53,489'
	Itaqui	Rio Cambaí	29° 07,196'	56° 32,579'
	Alegrete	Rio Inhanduí	29° 43,459'	56° 03,301'
Campanha, RS	Rosário do Sul	Rio Ibicuí da Armada	30° 17,363'	54° 53,710'
	São Gabriel	Rio Vacacaí	30° 22,598'	54° 21,371'
	Dom Pedrito	Rio Santa Maria	30° 56,563'	54° 43,451'
Sul, RS	Arroio Grande	Arroio Grande	32° 15,243'	53° 04,759'
	Jaguarão	Rio Telho	32° 27,652'	53° 27,141'
	Santa Vitória do Palmar	Lagoa da Mangueira	32° 56,147'	52° 41,676'
Planície Costeira Interna à Lagoa dos Patos, RS	Arambaré	Arroio Velhaco	30° 59,553'	51° 29,718'
	Tapes	Arroio das Capivaras	30° 43,037'	51° 25,979'
	Barra do Ribeiro	Arroio Araçá	30° 21,680'	51° 16,309'
Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, RS	Viamão	Rio Gravataí	29° 57,696'	51° 00,119'
	Capivari do Sul	Rio Capivari	30° 08,611'	50° 32,853'
	Santo Antonio da Patrulha	Lagoa dos Barros	29° 53,519'	50° 25,630'
Depressão Central, RS	Restinga seca	Rio Vacacaí	29° 55,546'	53° 24,979'
	Cachoeira do Sul	Rio Jacuí	30° 03,761'	52° 53,658'
	São Sepé	Rio Vacacaí	28° 56,238'	53° 42,643'
Santa Catarina, SC - Região Sul-	Meleiro	Rio Manuel Alves	28° 52,608'	49° 32,141'
	Meleiro	Rio Itoupava	28° 54,975'	49° 32,012'
	Araranguá	Canal de irrigação	28° 53,967'	49° 27,580'

Em cada manancial hídrico superficial, foi coletada uma amostra de água, integrando-se todo o perfil do corpo d'água. A coleta foi realizada com auxílio de uma garrafa PET com dois litros de capacidade, que continha orifícios até o terço superior, e acoplada a um suporte metálico, propiciando assim a sua submersão. Após a coleta, as amostras de água foram armazenadas em recipientes de vidro de cor âmbar, com capacidade de um litro, previamente identificadas e acondicionadas em caixas térmicas contendo gelo. Antes de cada coleta, a garrafa coletora e o recipiente para armazenamento da amostra eram lavados com água do próprio local de coleta.

No laboratório, as amostras foram analisadas conforme metodologia descrita por ZANELLA et al. (2003), empregando-se cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS). Os agrotóxicos monitorados foram: clomazone, quinclorac, penoxsulam, imazethapyr, imazapic, carbofuran, 3-hydroxy-carbofuran, fipronil e tebuconazole. Os limites de detecção do método (LOD) e os limites de quantificação do método (LOQ) para cada agrotóxico encontram-se na tabela 2.

A partir das características físico-químicas dos agrotóxicos, foi calculado o risco de contaminação de águas superficiais utilizando-se o método de GOSS (1992). A partir dos resultados obtidos no monitoramento, foram calculadas as frequências das amostras contaminadas com agrotóxicos (acima do limite de detecção do método) e a concentração máxima de cada agrotóxico em cada época de avaliação. A concentração média e a frequência de detecção foram calculadas para cada agrotóxico em cada local de coleta.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras de água apresentaram ao menos um agrotóxico em concentração detectável (Tabela 2). Os herbicidas clomazone, imazethapyr e imazapic apresentaram as maiores frequências de detecção na época após a drenagem das lavouras, com 50, 95 e 50%, respectivamente. A maior frequência de detecção dos herbicidas imazethapyr e imazapic na época após a drenagem das lavouras pode ser explicada pelo fato de não ocorrer degradação microbiana e de ocorrer menor adsorção desses herbicidas em condições de solo alagado (SENSEMAN, 2007), sendo estes transportados durante a drenagem da lavoura. O herbicida clomazone tem sido apontado, em outros monitoramentos, como um dos mais frequentemente detectados (MARCHEZAN et al., 2007).

Os herbicidas quinclorac e penoxsulam foram encontrados somente durante o cultivo do arroz, com frequência de 33 e 14%, respectivamente. Nas lavouras de arroz irrigado, quinclorac e penoxsulam são aplicados, preferencialmente, em pós-emergência das plantas daninhas e da cultura, em período coincidente com a segunda época de monitoramento. A ausência de penoxsulam após a drenagem das lavouras pode estar associada ao fato de que a sua dissipação é mais rápida em condições de solo anaeróbico, e a meia vida por fotodegradação indireta é relativamente curta, de 2,1 horas (SENSEMAN, 2007).

Para carbofuran, a maior frequência de detecção foi observada durante o cultivo do arroz, com 38% das amostras contaminadas, e a menor frequência ocorreu após a drenagem das lavouras, com 5% das amostras (Tabela 2). Já o metabólito do carbofuran (3-

Tabela 2 - Frequência agrotóxicos detectados (%) e concentração máxima ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de agrotóxicos nas águas superficiais, na média de três épocas de coleta e sete regiões orizícolas do sul do Brasil, na safra 2007/08.

Agrotóxicos	-----Frequência (%)-----				Concentração máxima ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )			LOD <sup>1</sup>	LOQ <sup>2</sup>
	1ª época <sup>3</sup>	2ª época	3ª época	Total	1ª época	2ª época	3ª época		
Clomazone	19	24	50	31	0,008	0,064	0,013	0,001	0,004
Quinclorac	0	33	0	11	n.d. <sup>4</sup>	0,120	n.d.	0,010	0,040
Penoxsulam	0	14	0	5	n.d.	0,150	n.d.	0,040	0,100
Imazethapyr	24	33	95	50	< LOQ <sup>5</sup>	0,013	0,326	0,001	0,004
Imazapic	5	5	50	19	< LOQ	< LOQ	0,014	0,001	0,004
Carbofuran	29	38	5	26	0,100	0,110	1,400	0,010	0,040
3-hydroxy-carbofuran	10	5	0	5	0,060	0,080	n.d.	0,010	0,040
Fipronil	100	100	100	100	0,164	0,058	3,45	0,001	0,004
Tebuconazole	10	33	30	24	0,014	0,015	0,012	0,002	0,004
Ao menos um agrotóxico	100	100	100	100	-	-	-	-	-

<sup>1</sup> LOD = Limite de detecção do método.

<sup>2</sup> LOQ = Limite de quantificação do método.

<sup>3</sup> 1ª época: anterior ao cultivo do arroz; 2ª época: durante o cultivo do arroz; 3ª época: após a drenagem das lavouras.

<sup>4</sup> Não detectado.

<sup>5</sup> Menor que o limite de quantificação.

hydroxy-carbofuran) foi detectado em maior frequência na primeira época monitorada, com 10% das amostras. Devido à alta solubilidade em água e ao baixo coeficiente de adsorção ao solo, o carbofuran possui alto potencial de ser transportado dissolvido em água e assim contaminar os mananciais hídricos superficiais (Tabela 3). A meia-vida em água é extremamente dependente do pH, pois a taxa de hidrólise de carbofuran aumenta na medida em que aumenta o pH do meio (EVERT, 2002), fator comum em solos inundados.

O inseticida fipronil foi encontrado em todas as épocas e em todos os locais monitorados. Isso ocorre porque a meia-vida em solo de fipronil é longa, podendo variar de 123 a 600 dias (CONNELLY, 2001). Já o fungicida tebuconazole foi detectado em todas as épocas monitoradas, com maior frequência durante o cultivo do arroz, com 33%, seguido das amostras coletadas após a drenagem da lavoura, com 30% (Tabela 2). O fungicida tebuconazole tem alto potencial de ser transportado para águas superficiais quando associado ao sedimento ou dissolvido em água, conforme o índice de GOSS (Tabela 3). Sua presença, nas duas primeiras épocas amostradas, pode ser explicada pelos resíduos do fungicida aplicado em culturas de inverno ou em cultivos em anos anteriores, visto que não há recomendação de aplicação desse fungicida nas primeiras fases de desenvolvimento do arroz.

As máximas concentrações de clomazone, quinclorac, penoxsulam, 3-hydroxy-carbofuran e tebuconazole foram detectadas durante o cultivo do arroz (Tabela 2). Na época correspondente à drenagem da água das lavouras, observaram-se as maiores

concentrações de imazethapyr, imazapic, carbofuran e fipronil. Em todas as épocas de monitoramento, observaram-se concentrações acima dos padrões de potabilidade proposto pela CEE (Comunidade Econômica Européia), que estabelece o limite máximo de concentração admissível (MCA) de  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$  para um agrotóxico e  $0,5\mu\text{g L}^{-1}$  para a soma de todos os agrotóxicos (EC, 1998). As concentrações de quinclorac, penoxsulam e carbofuran acima do MCA ocorreram na época durante o cultivo do arroz. Para imazethapyr e carbofuran, o limite máximo admissível foi excedido na época após a drenagem das lavouras. Já as concentrações de fipronil que excedem o MCA ocorreram na época anterior ao cultivo do arroz e após a drenagem das lavouras.

Do total de amostras coletadas, o agrotóxico mais frequentemente detectado foi o fipronil, detectado em todas as amostras, seguido por imazethapyr, clomazone, carbofuran, tebuconazole, imazapic, quinclorac, penoxsulam e 3-hydroxy-carbofuran, que foram detectados em 50, 31, 26, 24, 19, 11, 5 e 5% das amostras monitoradas, respectivamente (Tabela 2).

Foram detectados ao menos quatro agrotóxicos em todas as regiões monitoradas durante todo o período do estudo (Tabela 4). O herbicida clomazone foi detectado em seis das sete regiões avaliadas, e a maior frequência de detecção foi observada na região da Campanha, com frequência de 55,6% das amostras monitoradas nessa região. A concentração média de clomazone foi maior na Depressão Central, com valor médio de  $0,037\mu\text{g L}^{-1}$ .

O herbicida quinclorac foi detectado com maior frequência em Santa Catarina, com frequência de 33,3% das amostras monitoradas. A maior concentração

Tabela 3 - Características físico-químicas dos agrotóxicos e avaliação do risco de contaminação de águas superficiais adotando critérios de GOSS (1992).

Agrotóxicos	Solubilidade ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_{oc}$ ( $\text{mL g}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ solo (dias)	$K_{ow}$	GOSS
Clomazone <sup>4</sup>	1000	300	24	346,7369	BPTAS / MPTDA <sup>1</sup>
Quinclorac <sup>4</sup>	62	36	31	0,070795	BPTAS / MPTDA
Penoxsulam <sup>3,4</sup>	410	104	46	0,442588	MPTAS / APTDA
Imazethapyr <sup>4</sup>	1400	53	60	30,90295	BPTAS / APTDA
Imazapic <sup>4</sup>	2200	206	120	0,01	MPTAS / APTDA
Carbofuran <sup>5</sup>	351	29,4	138	30,90295	MPTAS / APTDA
Fipronil <sup>6</sup>	2,4	803	123	10232,9	MPTAS / APTDA
Tebuconazole <sup>2</sup>	36	1000	100	5011,872	APTAS / APTDA

<sup>1</sup> APTAS, MPTAS e BPTAS: Alto, médio e baixo potencial de transporte associado ao sedimento, respectivamente; APTDA, MPTDA e BPTDA: Alto, médio e baixo potencial de transportados dissolvidos na água, respectivamente.

<sup>2</sup> FAO, 2009.

<sup>3</sup> USEPA, 2009.

<sup>4</sup> SENSEMAN, 2007.

<sup>5</sup> EVERT, 2002.

<sup>6</sup> CONNELLY, 2001.

Tabela 4 - Concentrações médias ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e frequência de agrotóxicos em águas superficiais, em regiões orizícolas do sul do Brasil, na safra 2007/08, na média das amostras coletadas em três locais de cada região e três épocas de monitoramento.

Agrotóxicos	Campanha	Fronteira Oeste	Sul	Depressão Central	Cost. Int. à Lagoa dos Patos	Cost. Ext. à Lagoa dos Patos	Santa Catarina
-----Concentração média detectada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )-----							
Clomazone	0,009	0,007	n.d.	0,037	0,007	0,009	0,007
Quinclorac	0,080	0,100	n.d.	0,110	n.d.	n.d.	0,077
Penoxsulam	n.d. <sup>1</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,125	0,140
Imazethapyr	0,085	0,077	0,005	0,113	0,082	0,090	0,018
Imazapic	0,085	0,014	n.d.	0,014	0,007	0,009	n.d.
Carbofuran	0,045	0,050	0,050	0,070	0,520	0,080	0,085
3-hydroxy-carbofuran	n.d.	n.d.	n.d.	0,065	n.d.	0,060	n.d.
Fipronil	0,062	0,036	0,737	0,035	0,046	0,026	0,103
Tebuconazole	0,010	0,010	0,009	0,012	n.d.	0,010	0,011
-----Frequência de detecção (%)-----							
Clomazone	55,6	33,3	n.d.	22,2	22,2	33,3	11,1
Quinclorac	11,1	11,1	n.d.	22,2	n.d.	n.d.	33,3
Penoxsulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22,2	11,1
Imazethapyr	55,6	66,7	12,5	55,6	44,4	77,8	33,3
Imazapic	33,3	33,3	n.d.	11,1	22,2	33,3	n.d.
Carbofuran	22,2	11,1	25,0	22,2	33,3	44,4	22,2
3-hydroxy-carbofuran	n.d.	n.d.	n.d.	22,2	n.d.	11,1	n.d.
Fipronil	100	100	100	100	100	100	100
Tebuconazole	22,2	33,3	37,5	22,2	n.d.	22,2	33,3

<sup>1</sup> Não detectado.

média entre as regiões foi observada na Depressão Central, com  $0,110\mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que, nas regiões Sul e Planície Costeira Interna e Externa à Lagoa dos Patos não foram observadas a presença deste agrotóxico. A baixa frequência de quinclorac pode decorrer da baixa utilização desse herbicida em algumas regiões para o controle de plantas daninhas (MARCHEZAN et al., 2007).

Segundo critérios de GOSS, que é um índice baseado nas características físico-químicas dos agrotóxicos, usado para estimar o potencial de contaminação de águas superficiais (GOSS, 1992), os herbicidas clomazone e quinclorac possuem médio e baixo potencial de transporte, dissolvido em água e associado ao sedimento, respectivamente (Tabela 3). Clomazone foi encontrado em águas de lavouras de arroz irrigado até o 13º (SANTOS et al., 2008) e o 28º dia após a entrada de água (MACHADO et al., 2001). Em diferentes tipos de solo, sua meia-vida pode variar entre 16 e 36 dias, sendo mais persistente em solos argilosos (SENSEMAN, 2007). Embora clomazone e quinclorac tenham sido encontrados em 31 e 11% do total de amostras, respectivamente, apenas quinclorac excedeu a concentração máxima do MCA de  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$ .

O herbicida penoxsulam foi detectado apenas na Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos e em Santa Catarina, com concentrações médias de  $0,125$  e  $0,140\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, e frequência de 22 e 11%, respectivamente (Tabela 4). Segundo o índice GOSS, esse herbicida tem alto potencial de transporte dissolvido em água (Tabela 3), devido ao  $K_{oc}$  relativamente baixo de  $104\text{mL g}^{-1}$  (SENSEMAN, 2007). A meia-vida desse produto é dependente da presença de oxigênio, com meia-vida de 46 e 7,3 dias, em média, em condições aeróbicas e anaeróbicas, respectivamente (DOWAGRO, 2004). A baixa frequência de detecção desse agrotóxico nesse monitoramento se deve à reduzida área de utilização desse produto, bem como à baixa quantidade de ingrediente ativo utilizado por hectare.

O herbicida imazethapyr foi encontrado em todas as regiões estudadas, sendo a maior frequência de detecção observada na Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos em 77,8% das amostras (Tabela 4). A região Sul apresentou a menor frequência de detecção do herbicida, com 12,5% das amostras monitoradas. A maior concentração média de imazethapyr foi observada na Depressão Central, com valor de  $0,113\mu\text{g L}^{-1}$ . Já o herbicida imazapic não foi encontrado apenas nas

regiões Sul e em Santa Catarina. Nas regiões da Campanha, Fronteira Oeste e Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, foi encontrado em 33,3% das amostras monitoradas, sendo constatada na Campanha a maior concentração média, de  $0,085\mu\text{g L}^{-1}$ . As maiores frequências de detecção de imazethapyr e imazapic foram observadas na época após a drenagem das lavouras. A alta frequência de detecção de imazethapyr e imazapic nas águas superficiais se deve a alguns fatores como o uso dos herbicidas em larga escala no Estado, visto que estes fazem parte de uma formulação de herbicida amplamente utilizado no manejo de plantas daninhas em cultivares de arroz irrigado tolerante. Além disso, pelo método do GOSS, ambos possuem alto potencial de transporte dissolvido em água. Isso pode ser explicado pela baixa sorção ao solo e longa persistência desses herbicidas no solo, com valores médios de meia vida no solo de 60 a 120 dias para imazethapyr e imazapic, respectivamente (SENSEMAN, 2007). A persistência desses herbicidas é maior em condições anaeróbicas, conforme discutido anteriormente. Assim, os herbicidas podem ser transportados às águas superficiais pela água de drenagem das lavouras.

O inseticida carbofuran foi detectado em todas as regiões monitoradas, sendo a maior concentração média observada na Planície Costeira Interna à Lagoa dos Patos, com  $0,520\mu\text{g L}^{-1}$ . Porém, a maior frequência de detecção do inseticida foi na Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, em 44,4% das amostras monitoradas (Tabela 4). O metabólito do inseticida carbofuran, o 3-hydroxy-carbofuran, foi detectado somente nas regiões da Depressão Central e Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, sendo a maior concentração média observada na Depressão Central, com o valor médio de  $0,065\mu\text{g L}^{-1}$ . MOREIRA et al. (2004), monitorando carbofuran e seu metabólito 3-hydroxy-carbofuran em amostras de água de lavouras de arroz irrigado, encontraram nível máximo de carbofuran de  $20\mu\text{g L}^{-1}$  e, após 49 dias, a concentração estava na faixa de  $1,0\mu\text{g L}^{-1}$ . O inseticida fipronil foi encontrado em todas as regiões e em todos os locais monitorados, observando-se maior concentração média na região Sul, com  $0,737\mu\text{g L}^{-1}$ . O valor de  $K_{oc}$  de fipronil é indicativo de que o agrotóxico é moderadamente móvel no solo e possui alto potencial de transporte dissolvido em água, podendo contaminar mananciais hídricos (Tabela 3).

O fungicida tebuconazole foi detectado em seis regiões, não sendo detectado apenas na Planície Costeira Interna à Lagoa dos Patos. A região Sul apresentou maior frequência de detecção de tebuconazole, com 37,5% das amostras monitoradas

(Tabela 4). As concentrações médias para as regiões onde foi detectada a presença do fungicida variaram entre  $0,009$  e  $0,012\mu\text{g L}^{-1}$ . Em estudo de monitoramento durante a estação de aplicação de agrotóxicos, LAABS et al. (2002) observaram a presença de tebuconazole em águas superficiais e em amostras de água da chuva, embora em baixas frequências, até 5,3% em águas superficiais e 8,9% das amostras coletadas de água das chuvas.

## CONCLUSÕES

Todas as amostras de água coletadas em mananciais hídricos nas Regiões do Sul do Brasil apresentam ao menos um agrotóxico em nível detectável. O maior número de agrotóxicos é detectado nas regiões da Depressão Central e Planície Costeira Externa à Lagoa dos Patos, e o menor número é detectado na região Sul. Fipronil é o agrotóxico detectado em maior número de amostras, seguido de imazethapyr, clomazone, tebuconazole, imazapic, quinclorac, penoxsulam e 3-hydroxy-carbofuran. As quantidades de agrotóxicos detectados nos rios são relativamente baixas, sendo necessário realizar trabalhos de análise de risco ambiental desses agrotóxicos nesses níveis de contaminação.

## AGRADECIMENTOS E APRESENTAÇÃO

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento da pesquisa por meio do Projeto CT-Hidro - Edital MCT/CNPq/CT-Hidro nº 39/2006, processo nº 555392/2006-6; e ao CNPq, pela concessão de bolsas de produtividades em pesquisa ao terceiro e ao sexto autor deste artigo.

Este trabalho é parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor.

## REFERÊNCIAS

- CONNELLY, P. **Environmental fate of fipronil**. Sacramento: Califórnia Environmental Protection Agency, 2001. Acessado em 19 jun 2009. On line. Disponível em: <<http://www.pw.ucr.edu/textfiles/fipronil.pdf>>.
- DOWAGRO. Penoxsulam: broad spectrum herbicide for turf. **Global Technical Bulletin**, 2004. Acessado em 2 fev. 2009. On line. Disponível em: <<http://www.dowagro.com/Published Literature/dh0115/0901b8038011596a.pdf?filepath=science/pdfs/noreg/010-80058.pdf&fromPage=GetDoc>>.
- EC - EUROPEAN COMMUNITY. Council Directive 98/83/EC of 1998 on the quality of water intended for human consumption. **Official Journal**, L 330, 05/12/1998, p.0032-0054. Community legislation in force - document 398L0083 (1998).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Pesticide fact sheet. In: **Office of prevention, pesticide and toxic substances**. Acessado em: 2 fev 2009. On line.

Disponível em: <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/pexoxsulam.pdf>.

EVERT, S. **Environmental fate of Carbofuran**. Environmental Monitoring Branch. Sacramento: Department of Pesticide Regulation., 2002. Acessado em 3 fev. 2009. On line. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/carbofuran.pdf>>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. Acessado em 17 abr 2009. On line. Disponível em: <[http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/94\\_eva/teb\\_ucona.pdf](http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/94_eva/teb_ucona.pdf)>.

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v.6, p.701-708, 1992.

GRUTZMACHER, D.D. et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, p.632-637, 2008.

GUNNINGHAM, N.; SINCLAIR, D. Policy instrument choice and diffuse source pollution. **Journal Environmental Law**, v.17, p.51-81, 2005.

LAABS, V. et al. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.1636-1648, 2002.

MACHADO, S.L.O. et al. Persistência de alguns herbicidas em lâmina de água de lavouras de arroz. In: CONGRESSO

BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 24., 2001, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 2001. p.775-777.

MARCHEZAN, E. et al. Rice herbicide monitoring in two brazilian river during the rice growing season. **Scientia Agricola**, v.64, p.131-137, 2007.

MATTOS, M.L.T. et al. Monitoramento ambiental o glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.12, p.145-154, 2002.

MOREIRA, M.R.S. et al. Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado–Taubaté, São Paulo. **Arquivos di Instituto Biológico**, v.71, p.221-226, 2004.

SANTOS, F.M. et al. Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado. **Planta Daninha**, v.26, p.875-881, 2008.

SENSEMAN, S.A. **Herbicide handbook**. 9.ed. Lawrence, KS: Weed Science Society of America, 2007. 458p.

ZANELLA, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. **Journal of Separation Science**, v.26, p.935-938, 2003.