

Artigo

Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Mananciais de Municípios da Região Sudoeste do Paraná

Vieira, M. G.; Steinke, G.; Arias, J. L. O.; Primel, E. G.; Cabrera, L. C. C.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), no prelo. Data de publicação na Web: 21 de agosto de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>**Evaluation of Pesticide Contamination in the Water Sources of Southwest Parana Cities**

Abstract: Currently, several researchers have been warning about problems caused by using pesticides in Brazil and in the World. Nevertheless, more and more of these compounds are used to control the integrity of crops. It is the case of most of the cities in Southwestern region of Paraná, a region that is mainly agricultural. The present study monitors 29 pesticides in water resources from five cities of the region. The method employed for determination was previously published, which is routinely applied at the laboratory. Eight compounds were quantified in the evaluated waters: atrazine, epoxyconazole, fipronil, iprodione, malathion, penoxsulam, simazine and tebuconazole, and the concentrations were 0.005 to 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. The evaluation of contamination of the water sources chosen by pesticides is a pioneer study, since there is no monitoring data available on the region.

Keywords: Contaminants; surface water; monitoring.

Resumo

Atualmente, diversos pesquisadores vêm alertando sobre os problemas causados pelo uso de agrotóxicos no Brasil e no mundo. Apesar disso, cada vez mais estes compostos são utilizados para o controle da integridade das plantações. É o caso da maioria dos municípios do sudoeste do Paraná, pois essa região é essencialmente agrícola. Neste trabalho foram monitorados 29 agrotóxicos em amostras de águas de mananciais de cinco municípios da região. O método utilizado foi baseado em um método já publicado, o qual é aplicado rotineiramente no laboratório. Foram quantificados oito compostos nas águas avaliadas, sendo eles atrazina, epoxiconazol, fipronil, iprodiona, malationa, penoxsulam, simazina e tebuconazol, com concentrações que variaram de 0,005 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A avaliação da contaminação por agrotóxicos nos mananciais escolhidos é um trabalho pioneiro, visto que não há na região dados de monitoramentos disponíveis até o presente momento.

Palavras-chave: Contaminantes; águas superficiais; monitoramento.

* Universidade Federal da Fronteira Sul, CEP 85770-000, *campus* Realeza-PR, Brasil.

✉ liziara.cabrera@uffs.edu.br

DOI:

Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Mananciais de Municípios da Região Sudoeste do Paraná

Marcos Geraldo Vieira,^a Gleiciéli Steinke,^a Jean Lucas de O. Arias,^b Ednei Gilberto Primel,^b Liziara da C. Cabrera^a

^a Universidade Federal da Fronteira Sul, CEP 85770-000, *campus* Realeza-PR, Brasil.

^b Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos, CEP 96203-900 Rio Grande-RS, Brasil.

* liziara.cabrera@uffs.edu.br

Recebido em 28 de agosto de 2016. Aceito para publicação em 16 de agosto de 2017

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Locais de amostragem e coleta

2.2. Materiais e reagentes utilizados

2.3. Preparo de amostra, determinação cromatográfica e validação

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação nas amostras de água

4. Conclusão

1. Introdução

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, o Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. Na safra de 2013/2014, o país consumiu cerca de um milhão de toneladas de agrotóxicos.¹ Em 2015 as regiões sudeste e sul foram as maiores consumidoras, com 38 e 31% do consumo nacional, respectivamente.²

Os agrotóxicos são vistos como uma tecnologia muito eficiente na agricultura por potencializarem a produção e manterem a integridade das plantações, além de reduzirem custos com mão de obra.³

Entretanto, o uso desses compostos causam impactos que, em geral, não refletem em total benefício social. Isso acontece porque a aplicação desses compostos não deve levar em conta somente o custo e o benefício (aumento da produtividade), mas também os problemas ambientais e de saúde que podem provocar. Assim, o direito privado que o agricultor tem de utilizar estas substâncias precisa levar em consideração os impactos causados a toda sociedade, quando não se faz bom uso desses agentes químicos.⁴⁻⁶ A avaliação dos malefícios causados por cada agrotóxico individualmente nos seres vivos é complexa, uma vez que a exposição pode atingir uma faixa elevada de compostos que são utilizados para diferentes finalidades no

manejo agrícola.⁷ Órgãos internacionais orientam que tal exposição reflete em riscos à saúde, podendo causar depreciação do sistema nervoso central, diversos tipos de câncer, entre outras enfermidades.^{8,9}

Muitos resíduos de agrotóxicos permanecem no ambiente após aplicação, sendo o problema agravado, pois a pulverização dos agrotóxicos nas lavouras não atinge apenas a plantação, ou seja, não é pontual. Eles podem atingir diferentes compartimentos ambientais, ser transportados pelo vento, carregados pela água da chuva, atingir as águas subterrâneas por lixiviação, entre outros transportes, de acordo com as características de mobilidade de cada composto.¹⁰⁻¹²

Como o consumo de agrotóxicos tem crescido no Brasil, monitorar esses compostos é uma necessidade urgente nas mais diversas matrizes ambientais.¹³⁻¹⁶ Atualmente, com o avanço das técnicas analíticas é possível quantificar esses compostos em níveis muito baixos, o que possibilita a obtenção de dados que colaboram para avaliar a segurança dos recursos hídricos e alimentos quanto a presenças dessas substâncias.^{17,18} Diferentes técnicas podem ser utilizadas para determinação de agrotóxicos em água, como técnicas eletroanalíticas,¹⁹⁻²¹ imunoenaios.²² No entanto, essas técnicas não permitem a determinação simultânea de diversos analitos e ainda podem ter efeitos de interferência de outros compostos com propriedades similares. Assim, a técnica de Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massa sequencial (CL-EM/EM) associada a uma técnica de preparo de amostra como a Extração em fase sólida (EFS) tem se mostrado muito eficiente para análise de agrotóxicos nas mais diversas matrizes, em função de sua alta seletividade, permite a separação dos diversos agrotóxicos e capacidade de detecção em níveis traços. Essas características colaboram para a obtenção de resultados satisfatórios para amostras de água para consumo humano, pois possuem limite máximo de resíduos (LMR) para agrotóxicos em níveis de

microgramas por litro.²³ Assim, justifica-se a escolha desta técnica para uso neste trabalho.

Atualmente, a portaria 2.914/MS/2011 que regulamenta a potabilidade das águas brasileiras estabelece a legislação para 27 agrotóxicos em águas para consumo, aplicando para cada um deles um LMR específico.²⁴ Entretanto, a quantidade de compostos legislados mais que dobrou em comparação à primeira portaria, o que representa um avanço em relação à legislação de agrotóxicos nas águas para consumo. Apesar disso, 434 ingredientes ativos estão registrados para uso no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e são regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o que representa a existência de 407 compostos que não possuem legislação estabelecida para sua presença em água.²⁵ Entre os compostos analisados no método e que possuem LMR segundo a portaria 2.914/MS/2011 encontram-se a atrazina e simazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$, cada), 2,4 D ($30 \mu\text{g L}^{-1}$), carbofurano ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), diuron ($9 \mu\text{g L}^{-1}$) e tebuconazol ($180 \mu\text{g L}^{-1}$).

Não distantes da realidade do país, os municípios de Nova Prata do Iguçu, Salto do Lontra, Ampére, Santa Isabel do Oeste e Planalto, utilizados como cenário para este estudo, apesar de serem municípios pequenos (uma média de 15 mil habitantes),²⁶ exercem atividades agrícolas em alta escala e fazem uso de agrotóxicos para o controle de pragas e plantas daninhas nas lavouras.

No entanto, na região sudoeste do Paraná, esses monitoramentos são escassos, expressando o quanto é preciso avançar em pesquisas para tais finalidades. No estado do Paraná alguns trabalhos encontraram carbendazim e atrazina no rio Piquiri.²⁷⁻²⁸ Também na região centro oeste foram encontrados em águas naturais glifosato e pendimetalina.²⁰⁻²¹ Dados do SIAGRO (Sistema de monitoramento do comércio e uso de agrotóxicos do Estado do Paraná), em 2015, apontam que o uso destes compostos

em três dessas cidades cresceu expressivamente nos últimos anos, criando um alarde em relação à possível exposição da população a estes compostos, seja nos alimentos, na água ou no ar. Em 2015, o Paraná consumiu pouco mais de cem mil toneladas de agrotóxicos, sendo que os municípios citados foram responsáveis pelo consumo de 1353 toneladas, o que representa 1,3% do consumo deste estado.²⁹ Nesse sentido, buscou-se avaliar a contaminação dos recursos hídricos de abastecimento em três cidades da região sudoeste, tendo em vista o cenário agrícola que possuem e a constante utilização de agrotóxicos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Locais de amostragem e coleta

As águas para abastecimento público das cidades envolvidas neste estudo são provenientes de mananciais, sendo que a empresa responsável pelo tratamento destas é a Sanepar (Companhia Paranaense de Saneamento Básico). A fim de se avaliar a situação quanto à presença ou não de agrotóxicos, realizaram-se coletas nas águas de superfície dos mananciais em dois pontos, em cada cidade, o que pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Locais e períodos de amostragem

Cidade	Local de coleta	Épocas de coleta
Salto do Lontra	Margens do Rio Lontra (ponto A1 e A2)	Agosto de 2015 e novembro de 2016
Santa Izabel do Oeste	Margens do Rio Sarandizinho (ponto B1 e B2)	Novembro de 2015 e fevereiro de 2016
Nova Prata do Iguaçu	Margem do Rio Santa Cruz (C1) e torneira (C2)	Novembro de 2015 e fevereiro de 2016
Planalto	Margens do Rio Siemens (pontos D1 e D2)	Novembro de 2015 e fevereiro de 2016
Ampére	Margens do Rio Sarandizinho (pontos E1 e E2)	Novembro de 2015 e fevereiro de 2016

As amostragens de água em Ampére, Santa Izabel do Oeste e Planalto foram realizadas em parceria com as secretarias de Agricultura e Meio Ambiente dessas cidades, sendo que as datas das coletas (Tabela 1) foram escolhidas pelos gestores, optando por épocas de baixos índices pluviométricos. A análise foi utilizada pelos mesmos órgãos públicos para interesses particulares, como parâmetro para verificar a contaminação dos mananciais por agrotóxicos. As coletas foram realizadas em frascos âmbar de um litro, que foram armazenados em caixa térmica com gelo até chegar ao laboratório. Em seguida,

realizou-se o procedimento de preparo de amostra utilizando a técnica de Extração em Fase Sólida (EFS), descrito a seguir.

2.2. Materiais e reagentes utilizados

Os padrões de agrotóxicos utilizados foram de alta pureza, cujo fornecedor, pureza e outras propriedades constam em Material Suplementar 1. A escolha desses compostos deu-se em função do uso dos mesmos nas lavouras e também pela

disponibilidade do método validado para monitoramento.

Outros materiais e reagentes utilizados foram: ácido fosfórico PA; metanol grau HPLC (99,8 %); água ultra-pura; detergente Extran®; filtros de acetato de celulose 0.45µm; cartuchos de C18 Strata® E 500 mg/3 mL; sistema de filtração; bomba de vácuo.

2.3. Preparo de amostra e Determinação Cromatográfica

O procedimento de preparo de amostra assim como a determinação cromatográfica foram realizados de acordo com o método proposto por Caldas e colaboradores (2013),³⁰ no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metálicos (LACOM), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), na cidade de Rio Grande, RS.

2.3.1. Preparo de amostra

Foi utilizada para o preparo de amostra a técnica de EFS. Para a realização da EFS, cada amostra foi separada em duas alíquotas de 250 mL, sendo que uma delas foi acidificada a pH 3 com ácido fosfórico. O cartucho com material sorvente, C18, foi condicionado com 3 mL de metanol, 3 mL de água ultrapura e 3 mL de água ultrapura pH 3 para as amostras acidificadas. Para as amostras não acidificadas, o cartucho foi condicionado com 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura. O pH foi otimizado previamente na validação do método, sendo que, principalmente, os analitos com baixo pKa obtiveram melhores recuperações quando o método acidificado foi empregado. Após, 250 mL da amostra são percolados em uma vazão de 10 mL min⁻¹ pelo cartucho, assim os compostos de interesse ficam adsorvidos. Na etapa de lavagem utilizou-se água ultrapura. Após, os analitos foram eluídos com 2 mL de metanol (em duplicata de 1 mL), para que possam ser analisados através da técnica cromatografia líquida. Somente a etapa de pré-

concentração dos compostos no cartucho de EFS foi realizado em Realeza - PR, *campus* da UFFS. Os cartuchos de EFS foram embrulhados em papel alumínio, congelados, e transportados em caixa térmica com gelo até o LACOM para eluição e posterior determinação. O tempo de transporte foi de aproximadamente 14 horas, ressaltando que os mesmo mantiveram-se resfriados.

2.3.2. Determinação cromatográfica

O equipamento utilizado nas determinações foi um Cromatógrafo líquido Alliance Separations modelo 2695 Waters, equipado com amostrador automático, bomba quaternária, sistema de desgaseificação, separador de massas, Micromass® Quatro Micro™ API Waters, com fonte API, utilizando o modo de ionização por Electrospray, sistema de aquisição de dados através do software Masslynx 4.0 Waters.

A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna analítica Phenomenex com C18 (50 mm d.i. x 3,0 mm). Os componentes da fase móvel foram (A) água ultra-pura com ácido acético 0,1% e (B) metanol, com eluição no modo de gradiente. A composição inicial foi de 20% B, que aumentou linearmente para 90% em 20 min, manteve até 23 min e, em seguida, voltou para a composição inicial (20% B) em 0,5 min e manteve-se por 6,5 min, totalizando uma análise de 30 min. O volume de injeção foi de 10 µL. A vazão também se altera. Começa em 0,2 mL min⁻¹, cresce até 0,4 mL min⁻¹, se mantém e depois volta a 0,2 mL min⁻¹.

2.3.3. Dados da validação do método

Os dados de validação do método desenvolvido por Caldas e colaboradores são: recuperação para os agrotóxicos analisados de 67-132%, com valores de RSD inferiores a 20%, os limites de quantificação do método (LOQ m) de 0,0008 a 0,08 µg L⁻¹.³⁰ De acordo

com o INMETRO e a ANVISA, os valores de linearidade que expressam uma boa proporção entre a concentração e a área do composto na curva analítica devem estar acima dos valores de 0,99 e 0,90, respectivamente.³¹ Dessa forma, o método está em concordância com os parâmetros

dos órgãos reguladores, possuindo evidências de que o método é apropriado para a avaliação das análises e segue sendo constantemente reavaliado no LACOM. Estas informações podem ser encontradas na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficiente de determinação (R^2) e limite de quantificação do método (LOQ m) em $\mu\text{g L}^{-1}$

Composto	LOQm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	Composto	LOQm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2
2,4 D	0,040	0,999	Irgarol	0,004	0,999
3, Hidroxi-carbofurano	0,080	0,999	Malationa	0,004	0,999
Atrazina	0,004	0,997	Metalaxil-M	0,004	0,999
Azoxistrobina	0,040	0,997	Metsulfurometilico	0,040	0,999
Bentazona	0,008	0,998	Molinato	0,008	0,997
Bispiraque-sódico	0,008	0,993	Pirazossulfurometilico	0,004	0,999
Carbofurano	0,008	0,999	Pirimifós-metilico	0,008	0,999
Ciproconazol	0,008	0,999	Propiconazol	0,004	0,999
Clomazona	0,040	0,999	Penoxulam	0,040	0,998
Difenoconazol	0,008	0,998	Propanil	0,008	0,994
Diuron	0,040	0,998	Quincloraque	0,080	0,999
Epoxiconazol	0,040	0,995	Simazina	0,004	0,999
Fipronil	0,0008	0,999	Tebuconazol	0,040	0,999
Imazetapique	0,080	0,998	Trifloxistrobina	0,008	0,998
Iprodiona	0,040	0,999			

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação dos agrotóxicos nas amostras de água

Os resultados das análises realizadas para avaliar a contaminação das águas por agrotóxicos podem ser observado na Tabela 3. As propriedades físico-químicas de cada composto podem ser encontradas no material suplementar 2.

Tabela 3. Concentrações de agrotóxicos em amostras de água em $\mu\text{g L}^{-1}$

Pontos de coleta	Atrazina	Epoxiconazol	Fipronil	Iprodiona	Malationa	Penoxulam	Simazina	Tebuconazol
Resultado agosto de 2015								
A.1	0,10	-	-	-	-	-	-	-
A.2	0,20	-	-	-	-	-	-	0,10
Resultado novembro de 2015								
A.1	0,02	0,04	-	-	-	-	0,01	-
A.2	0,03	-	-	-	-	-	0,02	-
B.1	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	-
B.2	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	-
C.1	0,05	-	-	-	-	-	0,06	-
C.2	0,03	-	-	-	-	-	0,03	-
D.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
D.2	<LOQ	<LOQ	0,04	<LOQ	0,05	<LOQ	-	-
Resultado fevereiro de 2016								
B.1	<LOQ	<LOQ	-	0,03	<LOQ	0,1	-	-
B.2	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ	<LOQ	-	-
C.1	0,50	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
C.2	1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
D.1	<LOQ	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	0,05	-	-
D.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,05	<LOQ	0,1	-	-
E.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,05	<LOQ	-	-
E.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1	-	-
Resultado abril de 2016								
C1	0,05	<LOQ	<LOQ	-	0,006	-	0,01	<LOQ
C2	0,07	<LOQ	<LOQ	-	0,006	-	0,01	<LOQ
E1	<LOQ	-	-	<LOQ	<LOQ	-	0,005	<LOQ
E2	0,04	-	<LOQ	-	0,006	-	<LOQ	<LOQ

(A)Salto do Lontra; (B) Santa Isabel do Oeste; (C) Nova Prata do Iguaçu; (D) Planalto; (E) Ampére (<LOQ) abaixo do limite de quantificação do método (-) não detectado

Dos 29 compostos determinados, oito encontrados e quantificados em maior número de amostras foram atrazina (11 amostras), simazina (7 amostras), penoxulam

(4 amostras), seguido malationa (5 amostras), iprodiona (3 amostras), epoxiconazol, fipronil e tebuconazol (1 amostra). As concentrações de agrotóxicos encontradas nas amostras variaram de 0,005 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo a maioria deles com classificação toxicológica moderadamente e altamente tóxico, sendo que entre os quantificados, somente iprodiona e tebuconazol são classificados como pouco tóxico (Material Suplementar 2).

A maioria dos oito compostos detectados e quantificados são indicados para as principais culturas da região sudoeste: soja, milho e em menor proporção trigo e feijão.³² A principal exceção é o penoxulam que é indicado somente para o controle de inços no arroz, assim observa-se que este composto pode estar sendo utilizado em culturas não indicadas, pois não há cultivo de arroz na região. Também a simazina e atrazina são indicadas para diversas culturas e para o milho, mas não recomendada para soja, trigo e feijão. Estudos na região já indicavam que atrazina e simazina são agrotóxicos potencialmente contaminantes da água superficial, devido à alta solubilidade em água.³³ A presença desses agrotóxicos em água, exceto penoxulam, estão de acordo com esperado pela produção e levantamento do uso na região.

De acordo com a resolução CONAMA 357/2005 as concentrações de atrazina e malationa encontradas nas amostras estão de acordo com os padrões exigidos para águas de classe I, II e III, as quais podem ser usadas para consumo humano.³⁴ Pela portaria 2.914/2011 que estabelece parâmetros de potabilidade para águas de consumo humano, as concentrações de atrazina encontradas em todas as amostras não se encontram acima do limite máximo permitido por esta legislação ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), assim como os teores de simazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) e tebuconazol ($180 \mu\text{g L}^{-1}$). Epoxiconazol, fipronil, iprodiona, malationa e penoxulam não possuem limite máximo de resíduos estabelecidos na legislação brasileira.³⁰

De acordo com a legislação da Comunidade Econômica Europeia (EEC),

concentrações de agrotóxicos individuais em água destinada para consumo humano não devem ultrapassar $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a quantidade máxima de todos os compostos em uma amostra não pode ser maior que $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.³⁵ Nesse sentido, observa-se que as amostras C1 e C2 de fevereiro de 2016 (coleta no manancial da cidade de Nova Prata do Iguaçu) estão fora dos padrões de água potável, o que representa serem amostras de água impróprias para consumo de acordo com esta legislação.

A atrazina é um herbicida que segundo estudos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos pode causar incidência de tumores em ratos expostos a este composto, além de demonstrar evidência de possuir potencial como desregulador endócrino nestes animais.³⁶ Bortoluzzi e colaboradores (2006) avaliaram a presença de agrotóxicos em água durante o ciclo da cultura de fumo na microbacia hidrográfica do Arroio Lino na cidade de Agudo, RS, e encontraram resíduos de atrazina em mais de 80% das amostras em três etapas de coleta (plantio, aterramento e colheita do fumo). Os resultados variaram de $0,19$ a $0,63 \mu\text{g L}^{-1}$.³⁷ Moreira e colaboradores (2006) também encontraram atrazina em amostras de águas de mananciais, de poço e de chuva nas cidade de Lucas do Rio Verde e Campo Verde, MT, próximas de áreas de plantio de milho, soja e algodão, sendo que as concentrações variaram de $0,01$ a $75,4 \mu\text{g L}^{-1}$, tendo ocorrência em cerca de 30% das amostras coletadas, com os maiores índices de contaminação nas amostras de água de chuva.³⁸ No presente trabalho a atrazina esteve presente em todas as amostras, sendo quantificada (acima do LOQ m) em 50% dessas, nos níveis de $0,02$ a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, chegando em uma amostra a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, valores esses acima do relatado nos trabalhos anteriores, o que demonstra que mesmo estando em conformidade com a legislação, existe um aporte considerável desse herbicida nos mananciais da região. Além do mais, é possível observar que este composto é também utilizado em culturas não recomendadas pela ANVISA.³⁶

Apesar de ser banida em muitos países, atrazina é um herbicida ainda muito utilizado no Brasil. No Paraná, em 2015, ela representou 2% do consumo total segundo a SIAGRO.²⁹ Pelo critério de e GUS, que predizem o potencial contaminante dos compostos em águas superficial e subterrânea, ela é enquadrada em ambos os parâmetros como contaminante em potencial das águas, em função de sua elevada solubilidade, podendo, inclusive, ser carregada nos sedimentos em suspensão, devido sua alta capacidade de adsorção ao carbono orgânico.^{10,39,40}

A simazina é também um herbicida do grupo das triazinas o qual estudos têm demonstrado que a exposição a esse compostos pode causar diversos tipos de câncer, entre outras enfermidades.³⁶ A presença de simazina em água foi relatada também no trabalho realizado por Barreto (2006), que avaliou a presença de simazina, atrazina e metil paration em águas de poços do Aquífero Serra Grande em Tianguá, CE. Dos 9 poços estudados, em 153 amostras avaliadas, 126 (82%) apresentaram contaminação por estes compostos, sendo que atrazina e simazina estavam presentes em pelo menos uma amostra de cada poço, em níveis de concentração acima do limite estabelecido pela legislação brasileira ($2 \mu\text{g L}^{-1}$).⁴¹ Porém, no presente trabalho, este herbicida foi encontrado em cerca de 30% das amostras, com concentrações menores que o estabelecido pela legislação.

Epoxiconazol é um fungicida utilizado no controle de patógenos foliares nas culturas de cevada, feijão, milho, soja, sorgo, trigo, entre outras. Neste estudo, observou-se que a presença de epoxiconazol deu-se nos dois meses (novembro e fevereiro) de coleta, e em dois pontos de coleta, sendo que esses meses coincidem com as épocas de plantio e colheita de diversas culturas, especialmente soja. Ribeiro e colaboradores (2013), em uma avaliação realizada nas águas do Rio São Lourenço, no município de Campo Verde, MT, entre agosto de 2010 e junho de 2011, observaram que a contaminação por epoxiconazol deu-se somente no mês de

novembro. Seu elevado coeficiente de adsorção à matéria orgânica ($1,1 \times 10^5 \text{ mL g}^{-1}$) expressa sua tendência em permanecer no solo, sendo assim possível seu transporte por sedimentos em suspensão.⁴² Epoxiconazol, bem como os demais compostos do seu grupo possuem constante de partição octanol-água moderada, o que reflete em um caráter relativamente lipossolúvel desses compostos, além de possuírem um tempo de meia vida que varia de uma semana a um mês.^{30,43} Essas características podem explicar as baixas concentrações deste composto, sendo quantificado em apenas uma amostra (Tabela 3).

O fipronil é um composto usado como inseticida, formicida e cupinicida do grupo pirazol. Apesar da ampla utilização esteve presente abaixo do LOQ na maioria das amostras. Em outros trabalhos, principalmente no Rio Grande do Sul (RS), o fipronil foi quantificado em quantidades expressivas nas águas do rio Vacacaí-Mirim (Depressão Central do RS), estando presente em 93% das amostras na safra de 2005/2006, e 67% das amostras realizadas na safra de 2006/2007, com concentrações que variaram de 0,1 a $66,6 \mu\text{g L}^{-1}$ em cada amostra.⁴⁴ Também no RS Grützmacher e colaboradores (2008) evidenciaram a presença de resíduos de fipronil em 30 amostras de águas do canal São Gonçalo e do rio Piratini, sendo a mais alta concentração encontrada 380 vezes superior ao limite de detecção.⁴⁵ Silva e colaboradores (2009) também evidenciaram a presença de fipronil em todas as amostras das 6 regiões estudadas que são produtoras de arroz no estado do RS e uma região em SC, com concentrações variando de 0,001 a $3,45 \mu\text{g L}^{-1}$.⁴⁶

No trabalho de Silva e colaboradores (2009) o herbicida penoxsulam também foi encontrado, apresentando uma frequência de 14% e algumas amostras acima do limite máximo de resíduo permitido pela Comunidade Econômica Europeia ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$). Este herbicida foi encontrado durante a época de cultivo, pois é no período de pós-emergência de ervas daninhas que costuma-se utilizá-lo. Os autores analisaram também

no início do plantio e na colheita, onde não foram detectados esses compostos.⁴⁶ Em análise às suas propriedades físico-químicas (Material Suplementar 2), penoxsulam pode ser considerado como um contaminante com baixo potencial de contaminação das águas superficiais pelo critério de GOSS,⁴⁰ o que indica que nas amostras que este composto está presente, pode ter contaminação maior ainda em outros compartimentos, como sedimento, visto que esse composto está presente em concentrações elevadas, comparado aos demais detectados, exceto atrazina (Tabela 3).

O fungicida tebuconazol pôde ser detectado por Silva e colaboradores (2009) em amostras nas três épocas estudadas (início, desenvolvimento e colheita), sendo sua maior incidência no período de plantio do arroz (33%) e na colheita (30%).⁴⁶ Neste trabalho ele foi quantificado em amostra de água de agosto de 2015, período de colheita de trigo. Além desta cultura, tebuconazol é indicado pela ANVISA no controle da soja, que é bastante cultivada na região.³² Estudos demonstram que este composto é capaz de provocar irritações cutâneas, ocular e respiratória em humanos, porém sua ação toxicológica não é conhecida.⁴⁷

A malationa é um inseticida e acaricida organofosforado, o qual foi encontrado também por Moreira e colaboradores (2006) em duas amostras de água de chuva coletadas na cidade de Campo Verde, MT, com concentrações de 4,37 e 7,08 $\mu\text{g L}^{-1}$,³⁸ esses valores são muito superiores aos encontrados no presente trabalho, o qual não ultrapassou 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esse composto vem sendo associado em outros estudos como um dos responsáveis por causar anormalidades morfofisiológicas de anuros oriundos de áreas próximas de plantações agrícolas. Efeitos como perda ou dificuldade natatória de larvas e mudança de sexo em adultos já foram observadas nestes animais.⁴⁸ Este composto atua inibindo a formação da enzima acetilcolinesterase, levando ao acúmulo de acetilcolina e superestimulação do sistema nervoso.⁴⁹

A iprodiona é um fungicida, o qual analisando suas propriedades físico-químicas é possível observar que apresenta tendência em se dissolver na água, sendo enquadrada como contaminante em potencial das águas superficiais pelo critério de GOSS.⁴⁵ Essa característica pode explicar a detecção desse composto em mais de 50% das amostras, embora quantificado em apenas 4 delas (Tabela 3).

Salienta-se que todos compostos detectados estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, mas a presença desses já é um indício do aporte desses agrotóxicos nos mananciais, o que é preocupante, pois estes devem ser isentos de contaminação, uma vez que serão utilizados para captação e consumo após tratamento.

4. Conclusão

Levando em consideração as atividades agrícolas que são exercidas no sudoeste do Paraná, dados de monitoramento desses compostos em água e nas diversas matrizes ambientais mostram-se de grande importância, especialmente porque as técnicas de manejo agrícola convencionais representam quase a totalidade da produção.

Foram detectados e quantificados oito agrotóxicos nas amostras avaliadas, entretanto nenhuma apresentou concentração acima do limite máximo de resíduos estabelecido pela legislação brasileira. Levando em consideração os parâmetros recomendados pela legislação europeia, duas amostras apresentaram níveis de atrazina acima de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ em cada uma delas, o que caracteriza um resultado fora dos padrões de água potável segundo essa legislação.

Nos municípios citados neste trabalho, análises de agrotóxicos em água são inexistentes até o presente momento, o que caracteriza esse trabalho como pioneiro, no entanto estudos de monitoramento devem ser continuados a longo prazo e em

diferentes estações do ano e condições climáticas.

Tendo em vista o cenário do crescente uso de agrotóxicos, cuidados devem ser tomados para que essas concentrações encontradas não venham aumentar. Sabe-se que cada agricultor tem o direito de utilizar os agrotóxicos em suas plantações, dentro do recomendado, no entanto, é preciso evitar que o uso desses compostos venha a refletir em impactos que comprometam o bem estar social e ambiental.

Agradecimentos

Ao financiamento do edital MCTI/CNPQ/Universal 14/2014 (Processo 9878734176430519). Ao LACOM (FURG) pelas análises cromatográficas.

Referências Bibliográficas

¹ Sítio do Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 25 junho 2016.

² Sítio da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CO NTAG01_40_210200792814.html>. Acesso em: 07 julho 2017.

³ Candiotto, L. Z. P.; Schimitz, L. A.; Cichoski, P.; Meira, R. A.; Meira, S. G.; Dambros, T. C.; *Agricultura orgânica em oito municípios da região sudoeste do Paraná*. 1a. ed.,: Editora Unioeste: Francisco Beltrão, 2013.

⁴ Soares, W. L.; Porto, M. F. S. Atividade agrícola e externalidade ambiental: uma análise a partir do uso de agrotóxicos no cerrado brasileiro. *Ciência & Saúde Coletiva* **2007**, *12*, 131. [CrossRef]

⁵ Soares, W. L.; *Tese de doutorado*, Fundação Oswaldo Cruz, 2010. [link]

⁶ Lima, R. S.; David, A. A. R. Uso de agrotóxicos no sudoeste paranaense: uma análise dos dados de notificação relacionada

ao tipo de atividade rural desenvolvida. *Revista Faz Ciência* **2006**, *08*, 373. [link]

⁷ Neto, M. L. F.; Sarcinelli, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2009**, *14*, 69. [CrossRef]

⁸ Sítio da international Agency for Research on Cancer. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>>. Acesso em: 07 junho 2016.

⁹ Sítio da Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>>. Acesso em: 07 junho 2016.

¹⁰ Cabrera, L. C.; Costa, F. P.; Primel, E. G. Estimativa de risco e contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Química Nova* **2008**, *31*, 1982. [CrossRef]

¹¹ Silva, C. M. M. S.; Fay, E. F.; *Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente*. Embrapa: Brasília, 2004.

¹² Barceló, D.; Hennion, M. C.; *Trace determination of pesticides and their degradation products in water*, 3a. ed., Elsevier: Amsterdam, 1997.

¹³ Martins, M. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, 2010. [link]

¹⁴ Prestes, O. D.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, 2011. [link]

¹⁵ Cassal, V. B.; Azevedo, L. F.; Ferreira, R.; da Silva, D. G.; Simão, R. S. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. *Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology* **2014**, *18*, 437. [CrossRef]

¹⁶ Melo, R. F.; Brito, L. T. L.; Petreire, V. G.; Angelotti, F.; Miguel, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. In: Brito, L. T. L.; Melo, R. F.; Giongo, V. Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. Embrapa Semiárido: Petrolina, 2010.

¹⁷ Gomes, M. A. F.; Barizon, R. R. M. Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil: cenário 1992/2011. Embrapa Meio Ambiente. Jaguariúna, SP. 2014. [link]

- ¹⁸ Jardim, I. C. S. F.; Andrade, J. A.; Queiroz, A. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. *Química Nova* **2009**, *32*, 996. [CrossRef]
- ¹⁹ Garcia, A. F.; Rollemberg, M. C. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. *Química Nova* **2007**, *30*, 1592. [CrossRef]
- ²⁰ dos Santos, S. C.; Galli, A.; Felsner, M. L.; Justi, K. C. Desenvolvimento de Metodologia Eletroanalítica para a Determinação do Pesticida Glifosato em Amostras Ambientais. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 866. [CrossRef]
- ²¹ Galli, A.; de Souza, D.; Machado, S. A. S. Pendimethalin determination in natural water, baby food and river sediment samples using electroanalytical methods. *Microchemical Journal* **2011**, *98*, 135. [Link]
- ²² Toscano, I. A. S.; Nunes, G. S.; Ribeiro, M. L.; Rocha, J. C.; Barceló, D. Determinação de carbaril utilizando testes ELISA (Enzyme-Liked Immunosorbent Assay) e CLAE com detecção por arranjo de diodos. *Química Nova* **2000**, *23*, 466. [CrossRef]
- ²³ Chiaradia, M. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Química Nova* **2008**, *31*, 623. [CrossRef]
- ²⁴ Sítio da portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 15 julho 2016.
- ²⁵ Carneiro, F.; Rigotto, R.; Giraldo, L.; Pignati, W.; Rizzolo, A.; Alexandre, V. P.; Faria, N. M. X.; Friedrich, K.; Melo, M. S. C. *Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde* (Parte 1 - Agrotóxicos, Segurança Alimentar e Nutricional e Saúde). Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012. [link]
- ²⁶ IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 21 abril 2016.
- ²⁷ Moura, E. R. R. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- ²⁸ Azevedo, J. C. R.; Moura, E. R. R.; Santos, M. M. Determinação de Pesticidas na Água e Sedimento do Rio Piquiri. Rama: *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente* **2016**, *9*, 651. [CrossRef]
- ²⁹ Sítio do SIAGRO – Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos do Estado do Paraná. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GSV/Agrotoxicos/RESULTADOS_PUBLICADOS/dados_siagro.xls>. Acesso em: 21 abril 2016.
- ³⁰ Caldas, S. S.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande, 2009. [link]
- ³¹ Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. F. S.; Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* **2004**, *27*, 771. [CrossRef]
- ³² Sítio da ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 12 julho 2016.
- ³³ Vieira, M. G.; Gilson, I. K.; Steinke, G.; Cabral, A. P. S.; Cabrera, L. *Resumo do XXI Encontro da SBQ Sul*. 2014.
- ³⁴ Resolução No 357, De 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 15 julho 2016.
- ³⁵ Sítio da diretiva 91/414/CEE do Conselho, de 15 de Julho de 1991. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>>. Acesso em: 28 julho 2016
- ³⁶ Sítio da ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2005/270705_anexo1.pdf>. Acesso em: 22 junho 2016.
- ³⁷ Bortoluzzi, E. C.; Rheinheimer, D. S.; Gonçalves, C. S.; Pellegrini, J. B. R.; Zanella, R.; Copetti, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. *Revista Brasileira de Engenharia*

- Agrícola e Ambiental* **2006**, *10*, 881. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁸ Moreira, J. C.; Peres, F.; Simões, A. C.; Pignati, W. A.; Dores, E. C.; Vieira, S. N.; Strüssmann, C.; Mott, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. *Ciência & Saúde Coletiva* **2012**, *17*, 1557. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁹ Milhome, M. A. L.; de Sousa, D. O. B.; Lima, F. A. F.; Nascimento, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2009**, *14*, 363. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁰ Vieira, M. G.; Gilson, I. K.; Steinke, S.; Cabral, A. P. R. S.; Cabrera, L. C. *Resumo do XXI Encontro de Química da Região Sul*, Maringá, Brasil, 2014.
- ⁴¹ Barreto, F. M. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará, 2006. [\[link\]](#)
- ⁴² Ribeiro, A. C. A.; Dores, E. F. G. C.; Amorim, R. S. S.; Lourencetti, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. *Química Nova* **2013**, *36*, 284. [\[link\]](#)
- ⁴³ Kahle, M.; Buerge, I. J.; Hauser, A.; Müller, M. D.; Poiger, T. Azole Fungicides: Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 7193. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- ⁴⁴ Marchesan, N.; Sartori, G. M. S.; de Avila, L. A.; Machado, S. L. O.; Zanella, R.; Primel, E. G.; Macedo, V. R. M.; Marchezan, M. G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência Rural* **2010**, *40*, 1053. [\[link\]](#)
- ⁴⁵ Grützmacher, D. D.; Grützmacher, A. D.; Agostinetto, D.; Loeck, A. E.; Roman, R.; Peixoto, S. C.; Zanella, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil, *Revista brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental* **2008**, *12*, 632. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁶ da Silva, D. R. O.; de Avila, L. A.; Agostinetto, D.; Magro, T. D.; de Oliveira, E.; Zanella, R.; Noldin, J. A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. *Ciência Rural* **2009**, *39*, 2383. [\[link\]](#)
- ⁴⁷ Silveira, S. B.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande, 2012. [\[link\]](#)
- ⁴⁸ Krishnamurthy, S. V.; Smith, G. R. Combined effects of malathion and nitrate on early growth, abnormalities, and mortality of wood frog (*Rana sylvatica*) tadpoles. *Ecotoxicology* **2011**, *20*, 1361. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁹ Macbean, J. C. *The Pesticide Manual*. British Crop Protection Council. Ed. 16. Nov. 2012.