



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

VICTOR PONTES PIRACELLI

**A PRESENÇA DE AGROTÓXICOS NAS FASES
GASOSA E PARTICULADA E SUA DISTRIBUIÇÃO POR
TAMANHO NO AR ATMOSFÉRICO**

Londrina
2023

VICTOR PONTES PIRACELLI

**A PRESENÇA DE AGROTÓXICOS NAS FASES GASOSA E
PARTICULADA E SUA DISTRIBUIÇÃO POR TAMANHO NO AR
ATMOSFÉRICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2023

Piracelli, Victor Pontes Piracelli.

A presença de agrotóxicos nas fases gasosa e particulada e sua distribuição por tamanho no ar atmosférico / Victor Pontes Piracelli Piracelli. - Londrina, 2023.
101 f.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.
Inclui bibliografia.

1. Agrotóxicos na atmosfera - Tese. 2. Cromatografia - Tese. 3. Química analítica atmosférica - Tese. 4. Sustentabilidade - Tese. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

VICTOR PONTES PIRACELLI

**A PRESENÇA DE AGROTÓXICOS NAS FASES
GASOSA E PARTICULADA E SUA DISTRIBUIÇÃO POR
TAMANHO NO AR ATMOSFÉRICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Cristina Solci - Orientadora
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Perola de Castro Vasconcellos
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Profa. Dra. Diana Nara Ribeiro de Sousa
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 06 de outubro de 2023.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Maria Cristina Solci, minha orientadora e amiga, que acompanhou este trabalho.

Aos Prof. Renato Zanella e Profa. Pérola Vasconcellos pelas análises realizadas por cromatografia nos LARP/UFSM e IQ/USP, respectivamente.

Aos professores do Departamento de Química que contribuíram para minha formação.

Aos colegas dos laboratórios LACA/UDEL, GEQA/USP e LARP/UFSM pelo envolvimento nas amostragens e análises realizadas neste trabalho.

Às Instituições de fomento CAPES (bolsa DS) e CNPq.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT de E & Amb) pelo apoio e financiamento.

À Promotoria de Meio Ambiente da Comarca de Ibiporã pelo apoio e financiamento.

À SAUEL e Museu de Ciência e Tecnologia da UEL e ao Fórum de Justiça de Ibiporã pelos espaços disponibilizados para a campanhas de amostragem.

À UFRJ pelo empréstimo do amostrador de alto volume Hi-vol.

PIRACELLI, Victor Pontes. **A presença de agrotóxicos nas fases gasosa e particulada e sua distribuição por tamanho no ar atmosférico.** 2023. 101 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

A contaminação do ar atmosférico por agrotóxicos já foi observada em diferentes regiões do mundo. Com o objetivo em verificar a presença de agrotóxicos nas fases gasosa e no material particulado grosso e fino e sua distribuição por tamanho, próximos á áreas rurais, foram realizadas amostragens em três locais na região de Londrina. As amostras foram tratadas utilizando baixo volume de solvente e para a identificação e quantificação foram utilizados sistemas cromatográficos de gases e a líquido com detecção por espectrometria de massas (GC-MS e UHPLC-MS/MS). A avaliação de risco e o cálculo de risco de câncer foram calculados e os valores encontrados ficaram no limite do recomendado pela EPA ($1,0 \times 10^{-6}$). Foram identificados entre 28 e 33 agrotóxicos nos três sítios de amostragem em concentrações que variaram entre 0,05 e $1,0 \text{ ng m}^{-3}$. Entre os agrotóxicos determinados foram determinados permetrina cis, picoxistrobina, clomazone, atrazina, cresoxim-metil, metolacloro, bentazona, clomazona, clorpirifós e acefato, entre outros. No MP fracionado pelo dispositivo Sioutas que simula o trato respiratório humano, foram identificados 17 agrotóxicos. Carbendazim, etefom, metolacloro e trifloxistrobina foram encontrados no $\text{MP}_{2,5}$. No $\text{MP}_{1,0}$ foram encontrados clomazona, etoprofos, fempropimorfe, metalaxil, pirimetanil e propoxur. Acefato foi identificado em todas as faixas e metolacloro na fração abaixo de $0,25 \mu\text{m}$ (70% das amostras). O estudo contribuiu para o entendimento sobre a exposição toxicológica, para as avaliações dos riscos associados e para o desenvolvimento de medidas de mitigação e regulamentações mais eficazes.

Palavras-chave: Agrotóxicos na atmosfera; sustentabilidade; Mini-UniPrep; GC-MS; LC-MS/MS; GC-MS/MS

PIRACELLI, Victor Pontes. **The presence of pesticides in the gaseous and particulate phases and their size distribution on atmospheric air.** 2023. 101 pp. Thesis (Doctorate degree in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

Atmospheric air contamination by pesticides has already been observed in different regions of the world. With the aim of verifying the presence of pesticides in the gaseous phases and in coarse and fine particulate matter and their distribution by size close to rural areas, samplings were carried out in three locations in the region of Londrina city. The samples were treated using a low volume of solvent and gas and liquid chromatographic systems with mass spectrometry detection (GC-MS and UHPLC-MS/MS) were used for identification and quantification. The risk assessment and cancer risk calculation were calculated, and the values found were within the limits recommended by the EPA (1.0×10^{-6}). Between 28 and 33 pesticides were identified in the three sampling sites in concentrations that varied between 0.05 and 1.0 ng m^{-3} . Among the determined pesticides, cis permethrin, picoxystrobin, clomazone, atrazine, cresoxim-methyl, metolachlor, bentazone, clomazone, chlorpyrifos and acephate, among others, were determined. In PM fractionated by the Sioutas device that simulates the human respiratory tract, 17 pesticides were identified. Carbendazim, ethephon, metolachlor and trifloxystrobin were found in $\text{MP}_{2.5}$. In $\text{MP}_{1.0}$, clomazone, etoprophos, fenpropimorph, metalaxyl, pyrimethanil and propoxur were found. Acephate was identified in all ranges and metolachlor in the fraction below $0.25 \text{ }\mu\text{m}$ (70% of the samples). The study contributed to the understanding of toxicological exposure, assessments of associated risks and the development of more effective mitigation actions and regulations.

Key-words: Pesticides in the atmosphere; sustainability; Mini-UniPrep; GC-MS; LC-MS/MS; GC-MS/MS.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Representação das áreas de depósito do material particulado | 17 |
| Figura 2 – Local de amostragem SAUEL Londrina | 39 |
| Figura 3 – Local de amostragem Ibiporã | 42 |
| Figura 4 – Dispositivos de amostragem de coleta para partículas atmosféricas, de acordo com o diâmetro aerodinâmico. Ciclones MP _{1,0} e MP _{2,5} URG® | 43 |
| Figura 5 – Local de amostragem no Museu de Ciência e Tecnologia UEL | 44 |
| Figura 6 – Amostrador da fase gasosa. Disposição do filtro de particulado total (entrada) e do cartucho recheado com XAD-4 | 46 |
| Figura 7 – Disposição do dispositivo Sioutas, aberto. Troca dos filtros | 46 |
| Figura 8 – Bancada de amostragem: Amostradores. Amostradores da fase gasosa (cartuchos XAD-4) recobertos com papel alumínio; Ciclones MP _{2,5} e ao centro, o dispositivo Sioutas. Sobre a bancada, rotômetro | 47 |
| Figura 9 – Ambientação de filtros na dessecadora e balança ultra analítica para determinação gravimétrica..... | 47 |
| Figura 10 – Locais de amostragem nas três campanhas na região de Londrina | 54 |

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1** – Histogramas. Frequência (dias e semanas), por quantidade de agrotóxicos encontrados no período. Distribuições dos agrotóxicos encontrados nas três campanhas (Ibiporã – 2019, Londrina SAUEL – 2017 e Londrina UEL – 2021) 50
- Gráfico 2** – Gráfico em boxplot com concentrações de agrotóxicos encontrados na atmosfera ($\mu\text{g m}^{-3}$). 14 amostras $\text{MP}_{2,5}$ de 24 h foram coletadas, entre 17/05 e 28/06 de 2017, no pátio de edificação da SAUEL, Universidade Estadual de Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, Londrina – PR 57
- Gráfico 3** – Concentrações de agrotóxicos no material particulado atmosférico. Amostragens realizadas em setembro e novembro de 2019 em Ibiporã/PR. Análise por UHPLC-MS/MS 64
- Gráfico 4** – Concentrações de agrotóxicos no material particulado atmosférico $\text{MP}_{2,5}$. Agrotóxicos identificados em concentração até $0,10 \text{ ng m}^{-3}$. Meses de setembro e novembro, 2019. Ibiporã/PR 65
- Gráfico 5** – Variáveis meteorológicas: temperatura média ($^{\circ}\text{C}$), umidade relativa média (%) e precipitação média (mm), entre os dias 11 e 23 de setembro, Ibiporã/PR 66
- Gráfico 6** – Variáveis meteorológicas: temperatura média ($^{\circ}\text{C}$), umidade relativa média (%) e precipitação média (mm), entre os dias 18 e 24 de novembro de 2019, Ibiporã/PR 67
- Gráfico 7** – Distribuição de frequência do vento, entre os dias 11 e 23 de setembro, 2019 – Ibiporã/PR 68
- Gráfico 8** – Distribuição de frequência do vento, entre os dias 18 e 24 de novembro, 2019 – Ibiporã/PR 68
- Gráfico 9** – Rosa dos ventos com as classes de velocidade média, entre os dias 11 e 23 de setembro, 2019 – Ibiporã/PR 70
- Gráfico 10** – Rosa dos ventos com as classes de velocidade média, entre os dias 18 e 24 de novembro, 2019 – Ibiporã/PR 70
- Gráfico 11** – Tendência de material particulado fino (antropogênico). Período de fevereiro a novembro de 2021. Ciclone $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$). Museu de

| | |
|--|----|
| Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR | 72 |
| Gráfico 12 – Histograma MP _{2,5} (µg m ⁻³). Período de fevereiro a novembro de 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR | 72 |
| Gráfico 13 – Tendências MP _{2,5} (µg m ⁻³). Período de fevereiro a novembro de 2021. Médias e desvios por mês. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR..... | 73 |
| Gráfico 14 – Tendências MP _{2,5} (µg m ⁻³). Período de fevereiro a novembro de 2021. Médias e desvios por estação. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR | 73 |
| Gráfico 15 – Precipitação acumulada (mm). SIMEPAR IDR Clima-PR, estação Londrina (Iapar – ID 23365116). MP _{2,5} (µg m ⁻³) Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR | 74 |
| Gráfico 16 – Variáveis meteorológicas: temperatura do ar (°C), velocidade do vento (km h ⁻¹) e rajada (km h ⁻¹). Fonte: SIMEPAR IDR Clima-PR, estação Londrina (Iapar – ID 23365116)..... | 75 |
| Gráfico 17 – Material particulado fracionado (µg m ⁻³) nas faixas (<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5 e >2,5 µm). Sioutas. Período de setembro a novembro de 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR..... | 76 |
| Gráfico 18 – Histograma dos dados obtidos com amostrador Sioutas (<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5; >2,5 e C _{Total} µm). Período de setembro a novembro de 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR..... | 77 |
| Gráfico 19 – Percentual em massa das faixas de tamanho das partículas (<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5 e >2,5 µm). Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR | 78 |
| Gráfico 20 – Concentrações de agrotóxicos no material particulado atmosférico MP _{2,5} . Agrotóxicos identificados em concentração até 0,7 e até 0,05 (ng m ⁻³). Meses de fevereiro a novembro, 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR | 80 |

Gráfico 21 – Concentrações de agrotóxicos na atmosfera. Fase gasosa (ng m^{-3}). Meses de fevereiro a novembro, 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR 81

Gráfico 22 – Concentrações de agrotóxicos no material particulado atmosférico. Sioutas (ng m^{-3}). Agrotóxicos identificados nas faixas $>2,5$; $1,0-2,5$; $0,5-1,0$ e $>0,25 \mu\text{m}$. Meses de fevereiro a novembro, 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR 82

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Métodos em amostragem atmosférica empregadas na determinação de agrotóxicos presentes no ar. Local de amostragem, data, período de estudo, período de amostragem, tipo de amostrador, tipo de amostra e a quantidade de amostras 21
- Tabela 2** – Métodos em amostragem atmosférica em fase gasosa e preparo de amostra com extração XAD e técnica de análise. Estudos que determinam agrotóxicos no ar atmosférico 26
- Tabela 3** – Condições de preparo de amostra, de análises de agrotóxicos, na atmosfera 30
- Tabela 4** – LD e LQ (pg m^{-3}). Método Whatman Mini-UniPrep G2, EUA. 500 μL diclorometano/acetoneitrila 82/18%. Agrotóxicos SAUEL – Londrina, 2017 40
- Tabela 5** – Principais agrotóxicos e épocas de utilização no cultivo de grãos (sucessão soja-milho) 49
- Tabela 6** – Trabalhos publicados com agrotóxicos detectados na atmosfera no Brasil 52
- Tabela 7** – Concentração máxima e média (C) (mg m^{-3}) de agrotóxicos em amostras de $\text{MP}_{2,5}$ SAUEL – Londrina, 2017 e Daily Inhalation Exposure (DIE) ($\text{mg kg}^{-1} \text{day}^{-1}$) e Risco de Câncer (RC). Cálculos para recém nascidos (RN), crianças e adultos de $\text{MP}_{2,5}$ SAUEL – Londrina, 2017 59
- Tabela 8** – Ingestão Diária Aceitável (IDA) (mg/kg/dia)⁻¹ e Quociente de Risco (HQ) (mg/kg/dia)⁻¹. Cálculos para recém nascidos (RN), crianças e adultos de $\text{MP}_{2,5}$ SAUEL – Londrina, 2017 61
- Tabela 9** – Frequência dos agrotóxicos identificados no $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$, faixa de concentração, LD e LQ (pg m^{-3}). Amostragem realizada nos meses de setembro e novembro, 2019. Ibiporã/PR 62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| AOEL | <i>Acceptable Operator Exposure Level</i> |
| ACN | Acetonitrila |
| AcEt | Acetato de Etila |
| ASE | Accelerated solvent extractor |
| CE | Comissão Européia |
| CA | Controle Analítico |
| CQ | Controle de Qualidade |
| CUP | <i>Current Used Pesticides</i> |
| DIE | Exposição diária por inalação (<i>Daily Inhalation Exposure</i>) |
| DLLME | <i>Dispersive Liquid Liquid Micro Extraction</i> |
| DSQ | <i>Dual Stage Quadrupole</i> |
| EU | União Européia |
| EPA | <i>Environmental Protection Agency</i> |
| FFV | Filtro de Fibra de Vidro |
| FQ | Filtro de Quartzo |
| GC | <i>Gás Chromatography</i> |
| HRMS | <i>High Resolution Mass Spectrometry</i> |
| HQ | Hazard Quotient |
| LC | <i>Liquid Chromatography</i> |
| LARP | Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas |
| LD | Limite de Detecção |
| LQ | Limite de Quantificação |
| MAE | <i>Microwave Accelerated Extractor</i> |
| MP | Material Particulado |
| MS | <i>Mass Spectrometry</i> |
| MSD | <i>Mass Single-quadrupole Detector</i> |
| NCI | <i>Negative Chemical Ionization</i> |
| PMF | <i>Positive Matrix Factorization</i> |
| PAS | <i>Passive Atmospheric Sampler</i> |
| PF | Fator de Potência |
| POP | Poluentes Orgânicos Persistentes |
| PUF | Espuma de poliuretano |

| | |
|----------|---|
| RC | Risco de Câncer |
| SAUEL | Sistema de Arquivos da Universidade Estadual de Londrina |
| SIM | <i>Selected Ion Monitoring</i> |
| SPE | Extração em fase sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>) |
| SPME | <i>Solid Phase Micro-Extraction</i> |
| UEL | Universidade Estadual de Londrina |
| UFSM | Universidade Federal de Santa Maria |
| UPLC | <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i> |
| US – EPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 2.1 | MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO. IMPACTADOR EM CASCATA SIOUTAS | 18 |
| 2.2 | ANÁLISE DE AGROTÓXICOS NA ATMOSFERA | 18 |
| 2.3. | PREPARO DE AMOSTRAS EM ANÁLISES ATMOSFÉRICAS DE AGROTÓXICOS . | 29 |
| 2.3.2 | Métodos De Extração | 31 |
| 2.3.3 | Otimização E Desenvolvimento Do Método | 32 |
| 2.3.4 | Efeito De Matriz | 33 |
| 2.3.6 | Amostras Reais | 34 |
| 2.3.7 | Estimativa De Concentração | 35 |
| 2.3.8 | Validação Analítica | 36 |
| 2.3.8.1 | Comparação e classificação do método | 37 |
| 3 | OBJETIVO | 38 |
| 4 | METODOLOGIA | 39 |
| 4.1 | AMOSTRAGEM NA SAUEL – LONDRINA..... | 39 |
| 4.1.1 | Cálculo De Risco A Saúde Humana E Risco De Câncer | 41 |
| 4.2 | AMOSTRAGEM NO FÓRUM – IBIPORÃ..... | 42 |
| 4.3 | AMOSTRAGEM NO MUSEU DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - UEL | 43 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 5.1 | SAUEL – LONDRINA | 54 |
| 5.1.2 | Avaliação De Risco A Saúde Humana | 58 |
| 5.2 | FÓRUM – IBIPORÃ | 62 |
| 5.3 | MUSEU DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA UEL – LONDRINA | 71 |
| 5.3.1 | MP _{2,5} | 71 |
| 5.3.2 | Sioutas. Material Particulado Fracionado | 75 |
| 5.3.3 | Agrotóxicos No MP _{2,5} , Na Fase Gasosa E No Sioutas..... | 79 |
| 6 | CONCLUSÃO | 84 |

| | |
|---|-----|
| REFERÊNCIAS | 85 |
| ANEXOS | 93 |
| ANEXO A - Informação técnica. Resina polimérica adsorvente xad. .. | 94 |
| ANEXO B - Propriedades físico-químicas para os agrotóxicos encontrados..... | 95 |
| ANEXO C - Artigos publicados | 100 |

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda mundial por alimentos na agricultura moderna impulsiona o uso de substâncias sintéticas, como os agrotóxicos (HESS; NODARI; LOPES-FERREIRA, 2021).

A contaminação do ar atmosférico por agrotóxicos é considerada onipresente e pode ser encontrada em diferentes regiões do mundo. A presença de agrotóxicos na atmosfera pode diferir entre o Brasil e outros países (EU PESTICIDES DATABASE, 2022; PAN ICLBP, 2022). Dentre os agrotóxicos utilizados no Brasil, alguns são proibidos pela União Europeia. Além disso, as políticas europeias de qualidade do ar são mais eficazes (BOUGIATIOTI; KANAKIDOU; MIHALOPOULOS, 2016).

Devido aos processos de deriva durante a pulverização, parte dos agrotóxicos aplicados pode não atingir o alvo (VAN DEN BERG *et al.*, 1999). Após atingir a atmosfera, os agrotóxicos passam por diversos processos físico-químicos naturais, que controlam seu destino e sua movimentação para diferentes compartimentos ambientais (VAN DIJK; VAN PUL; DE VOOGT, 1999; VAN PUL *et al.*, 1998). Consequentemente, os agrotóxicos passam a ser disponibilizados via inalação por possíveis populações na rota de dispersão, mesmo aquelas distantes do local de aplicação. Essa exposição pode ocorrer em agricultores, trabalhadores rurais, residentes próximos a áreas agrícolas e até mesmo consumidores finais (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b; COSCOLLÀ; YUSÀ, 2016.).

Compreender o comportamento ambiental dos agrotóxicos é um grande desafio, sendo fundamental para reduzir ou eliminar o risco de contaminação. Dependendo de algumas propriedades físico-químicas, como pressão de vapor e coeficiente de partição, os agrotóxicos podem ser distribuídos entre as fases gasosa e a particulada. Logo ou após sua aplicação, os agrotóxicos mais voláteis podem atingir a atmosfera por volatilização. Os agrotóxicos semivoláteis também são encontrados nas fases gasosa e particulada. Compostos com pressão de vapor inferior a 10^{-5} Pa são encontrados quase exclusivamente na fase particulada (YUSÀ *et al.*, 2009). Já foi observado que os agrotóxicos no material particulado fino atmosférico (MP_{2,5}), são os que podem causar importantes problemas de saúde, devido à sua capacidade de

penetração no sistema respiratório (ARDEN POPE; DOCKERY, 2006; NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b). As partículas podem penetrar em diferentes áreas do sistema respiratório, podendo ser observado na Figura 1. As partículas grossas (fração inalável) possuem entre 2,5 e 10 μm ($\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10}) e as partículas finas ou respiráveis (fração torácica) são iguais e inferiores a 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$). Essas partículas podem levar à incidência de mortes prematuras, asma crônica e aumento de internações hospitalares de crianças e pessoas idosas (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

Figura 1 – Representação das áreas de depósito do material particulado

| | | |
|---|-------------------------|---|
|  | Menor 10 μm | Fração inalável |
|  | Menor 2,5 μm | Fração torácica Além da laringe |
|  | Menor 1,0 μm | Fração respirável Alvéolos pulmonares |

Fonte: Próprio autor.

Pesquisas científicas renomadas têm sido realizadas para investigar a exposição humana aos agrotóxicos e seus potenciais efeitos na saúde (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017). Existem evidências que sugerem uma associação entre a exposição a agrotóxicos e o aumento da incidência de certas doenças, como câncer, disfunção do sistema endócrino, distúrbios do sistema nervoso central, doença de Alzheimer, doença de Parkinson. A exposição crônica e repetida a agrotóxicos pode ocorrer em várias formas, incluindo a inalação de resíduos de pesticidas presentes no ar, a ingestão de alimentos contaminados, o contato dérmico direto ou a contaminação de água potável (SABARWAL; KUMAR; SINGH, 2018). Doenças mentais, depressão e suicídio apresentam riscos em estudos ocupacionais (ZANCHI; MARINS; ZAMONER, 2023).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO. IMPACTADOR EM CASCATA SIOUTAS

O material particulado no ambiente é classificado de acordo com seu tamanho aerodinâmico médio. As partículas finas (MP_{2,5}) são aquelas com tamanho igual e inferior 2,5 µm e as partículas grossas no intervalo de 2,5 a 10 µm. O MP atmosférico tem diferentes fontes e sua composição química é bastante variada. Ao determinar e avaliar a exposição humana ao material particulado para uso em estudos epidemiológicos, é mais apropriado coletar partículas finas e grossas separadamente (SIOUTAS *et al.*, 1999).

O impactador em cascata miniaturizado é constituído por quatro estágios de impactação, seguidos por um pós-filtro. As partículas podem ser separadas nas faixas de diâmetro aerodinâmico de < 0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5 e 2,5-10 µm. O impactador em cascata Sioutas® opera a vazão de 9 L min⁻¹ e torna possível análises químicas de partículas fracionadas por seleção de tamanho (MISRA *et al.*, 2002).

Partículas menores que 0,25 µm são geradas principalmente por fontes primárias de combustão e são características de emissões “frescas”, como aquelas que dominam uma área urbana típica. A faixa de tamanho de 0,25-0,5 µm representa partículas tipicamente criadas pelo acúmulo de material condensado em partículas de combustão primária. Partículas ricas em componentes higroscópicos, como sulfato de amônio e nitrato, crescem ainda mais para a faixa de tamanho de 0,5-1,0 µm, quando a umidade relativa do ambiente excede 60-70%. Os modos 0,25-0,50 e 0,50-1,0 µm também são chamados de modos de “condensação” e “gotícula”, respectivamente. Finalmente, a faixa de tamanho 2,5-10 µm representa o MP grosso (MISRA *et al.*, 2002).

2.2 ANÁLISE DE AGROTÓXICOS NA ATMOSFERA

A contaminação do ar atmosférico por agrotóxicos é considerada onipresente e pode ser encontrada em diferentes regiões do mundo. Poluentes persistentes, como os compostos organoclorados, foram encontrados em

regiões remotas, como em atmosferas marítimas e na Antártida. Herbicidas (acetocloro, metolaclo e pendimetalina) e fungicidas (ciprodinil, fenpropidina, fenpropimorfo e espiroxamina) foram quantificados nas partículas atmosféricas em zonas rurais européias com concentrações na ordem de ng m^{-3} (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018).

A dinâmica ambiental e a concentração de agrotóxicos em Campo Verde e em Lucas do Rio Verde – MT no Rio São Lourenço, foram determinadas na água (chuva, superficial, solo e escoamento) e em sedimentos (escoamento e fundo), evidenciando a contaminação das águas subterrâneas e da superfície (NOGUEIRA *et al.*, 2012; CASARA *et al.*, 2012).

Na cidade de Salvador, foram coletadas amostras $\text{MP}_{2,5}$ e 25 agrotóxicos foram identificados e quantificados. Aldrin, endrin aldeído, malathion, clorpirifos, 4,4'-DDE, lambda-cialotrina e permetrina foram detectados em maiores frequências (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b). Na Baía de Todos os Santos, 12 de 13 agrotóxicos identificados foram detectados com frequências acima de 14% (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017).

Em Ibiporã, Paraná, 28 compostos foram identificados no MP_{fino} (MASSI *et al.*, 2022). Em um ponto urbano da cidade de São Paulo, foram avaliados poluentes orgânicos persistentes, compostos organoclorados e níveis de taxofeno no ar ao longo de cinco anos (TOMINAGA *et al.*, 2016).

No sudeste do Brasil (Parques Nacionais de Itatiaia e Serra dos Órgãos) e sul do Brasil (Parque Nacional de São Joaquim) foram detectados agrotóxicos em locais de região montanhosa, no ar e na água (GUIDA *et al.*, 2018; MEIRE *et al.*, 2012; MEIRE *et al.*, 2016).

No Rio do Grande do Sul, em 2021 foi registrado o episódio de mortandade de abelhas. Amostras de colmeias foram analisadas e em 77% das abelhas foi encontrado o ingrediente ativo fipronil, inseticida de amplo espectro utilizado em vários tipos de culturas (FAITA; CHAVES; NODARI, 2021).

Para a determinação de agrotóxicos na atmosfera atenção especial deve ser dada ao passo da amostragem. São várias as técnicas empregadas que consideram fundamentalmente a baixa concentração destes analitos na matriz atmosférica. A Tabela 1 apresenta técnicas de amostragem atmosférica empregadas na determinação de agrotóxicos presentes no ar em

diversos estudos no Brasil e outros países. São apresentados os locais de amostragem, a data, o período de estudo, o período de amostragem, o tipo de amostrador, o tipo de amostra e a quantidade de amostra.

Particularmente no Brasil, o destino dos agrotóxicos na baixa atmosfera necessita de investigações para corroborar com poucos estudos já realizados.

Tabela 1 – Métodos em amostragem atmosférica empregadas na determinação de agrotóxicos presentes no ar. Local de amostragem, data, período de estudo, período de amostragem, tipo de amostrador, tipo de amostra e a quantidade de amostras

| Local de amostragem | Data de amostragem | Período de estudo | Amostrador | Tempo de amostragem | Total de amostras | Referência |
|---|---|-------------------|---------------------------------------|--|--|---|
| Ilha da Maré, Itaparica e Base Naval – BH | Jul. – out. 2010 | 4 meses | Alto volume | 24 h | 41 amostras MP _{2.5} | NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017 |
| Salvador – BH | Jul. – out. 2010 | 4 meses | Alto volume | 24 h | 41 amostras MP _{2.5} | NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b |
| São Paulo e Piracicaba – SP | Outubro 2008 | 1 mês | Alto volume | 24 h | 23 amostras MP _{2.5} e MP ₁₀ | YEARA <i>et al.</i> , 2020 |
| Piracicaba, São Paulo e Capuava – SP | Jul. – ago. 2018 | 1 mês | Alto volume | 24 h | 50 MP _{2.5} | YERA; VASCONCELLOS, 2021 |
| Ibiporã – PR | Set. e Nov. 2022 | 2 meses | Baixo volume | 24 h | 40 MP _{1.0} e MP _{2.5} | MASSI <i>et al.</i> , 2022 |
| Parques Nacionais: Itatiaia e Serra dos Órgãos - RJ | Set. 2013 – out. 2015 | 24 meses | PAS-PUF | Sazonal (3 meses). | 2 PAS/parque 32 aprox. | GUIDA <i>et al.</i> , 2018. |
| Sul e Sudeste do BR | Mai. e jun. 2012. Água de superfície e ar atmosférico | 2 meses | PAS Polietileno de baixa densidade | 4 – 5 semanas | 18 amostras (+ água) | MEIRE <i>et al.</i> , 2016 |
| Montanha tropical e subtropical – BR | Verão (dez. – mar.) e inverno (jun. – ago.). 2007 – 2008 | 2 estações | PAS PUF discos | 3 meses | 32 amostras | MEIRE <i>et al.</i> , 2012 |
| São Paulo – SP | 2010 – 2015 POP | 5 anos | PAS PUF discos | 3 meses | 17 amostras | TOMINAGA <i>et al.</i> , 2016 |
| Campo Verde e Lucas do Rio verde – MT | Ago. 2009 – jul. 2010 | 12 meses | Amostras de água | Mensalmente ou a cada evento de chuva. | Aprox. 36 + 18 chuvas | CASARA <i>et al.</i> , 2012 |

CUP: *Current Used Pesticides*; PAS: *Passive Atmospheric Sampler*; POP: Poluentes Orgânicos Persistentes; PUF: Espuma de poliuretano.

“continua”

| Local de amostragem | Data de amostragem | Período de estudo | Amostrador | Tempo de amostragem | Total de amostras | Referência |
|---|---|-------------------|--|---------------------------------------|--|-----------------------------------|
| Rio São Lourenço – MT Águas superficial, subterrânea e de chuva | Out. 2007 – mai. 2008. Estações seca e chuvosa | 8 meses | Amostras de água | 2 meses ou a cada evento de chuva. | 96 amostras | NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2012 |
| Canadá. 8 pontos (agricultura e receptor). 3 alturas | Mai. – ago. 2003 | 3 meses | Alto volume Filtro fibra vidro XAD/PUF | Uma semana | 200 amostras aprox. | YAO <i>et al.</i> , 2006 |
| Golfo Alemão. Mar do Norte | Mar., mai. e jul. 2010 | 5 meses | Alto volume Filtro fibra vidro XAD/PUF | 1 dia | 19 amostras de ar e 32 amostras de água do mar | ZHONG <i>et al.</i> , 2012 |
| Espanha. 1 remoto, 1 urbano e 3 pontos rurais | Jan. – dez. 2010 | 12 meses | Alto volume | 24 h | 217 amostras 42 CUP. Distr. Temporal | HART <i>et al.</i> , 2012 |
| Canada. Pradaria. 6 pontos | 22 mai. – 31 jul. 2002 | 3 meses | Alto volume XAD | Uma semana | 75 amostras | WAITE <i>et al.</i> , 2005 |
| Espanha. Mediterrâneo 9 pontos | 2008 – 2014 | 6 anos | Alto volume | 24 h | 345 amostras | LÓPEZ <i>et al.</i> , 2017 |
| França. Centro. 3 pontos rurais e 2 urbanos | 2006 – 2008 | 2 anos | Baixo volume | Uma semana | 500 amostras | COSCOLLÀ <i>et al.</i> , 2010 |
| Itália. Tuscan. 10 pontos. Urbano e rural | Abr. 2008 – jun. 2009 4 períodos de 3 a 5 meses | 14 meses | PAS PUF discos | 3 a 5 meses | 40 amostras | ESTELLANO <i>et al.</i> , 2015 |

CUP: *Current Used Pesticides*; PAS: *Passive Atmospheric Sampler*; POP: *Poluentes Orgânicos Persistentes*; PUF: *Espuma de poliuretano*.

“continua”

| Local de amostragem | Data de amostragem | Período de estudo | Amostrador | Tempo de amostragem | Total de amostras | Referência |
|---|----------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---|----------------------------------|
| Ontario. Centro-Sul | Primavera 2003 – primavera 2004. | 1 ano | PAS PUF discos | 1 mês | 96 amostras Urbano e rural. 8 pontos | GOUIN; SHOEIB; HARNER, 2008 |
| França. Centro. 3 pontos rurais e 2 urbanos | 2006 – 2008 | 2 anos | Baixo volume | Uma semana | 500 amostras | COSCOLLÀ <i>et al.</i> , 2010 |
| Global. 20 pontos | Abr. – jun. 2009 | 3 meses | PAS | 3 meses | 20 amostras | KOBLIZKOVA; LEE; HARNER, 2012 |

CUP: *Current Used Pesticides*; PAS: *Passive Atmospheric Sampler*; POP: Poluentes Orgânicos Persistentes; PUF: Espuma de poliuretano.

Fonte: Próprio autor.

Destacam-se em trabalhos recentes, as técnicas ativas de amostragem atmosférica, onde os autores empregaram alternativas miniaturizadas de preparo de amostra. A coleta foi realizada com amostrador de alto volume sobre filtro de quartzo possibilitando a quantificação de agrotóxicos na fase particulada (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b; YERA; VASCONCELLOS, 2021; NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017; YERA *et al.*, 2020).

Massi *et al.*, 2022 fez a quantificação a partir da coleta em baixo volume sobre filtro de fibra de vidro, em análise certificada, realizada em área urbana de Ibioporã.

Ventura *et al.*, 2012; Freixo; Dores; Villa, 2015; Dos Santos *et al.*, 2011 e Dias *et al.*, 2021 selecionaram, validaram e aplicaram um adsorvente polimérico para a fase gasosa.

Um procedimento de extração simples e um método sensível e simultâneo de GC-MS, para quantificar cinco agrotóxicos organofosforados (clorpirifós, diclorvos, fenclorfos, paration-metil e protiofos) foi realizado em estufas de flores e plantas ornamentais. Os parâmetros analíticos indicaram que o método foi eficiente, preciso e exato. O método otimizado para análise simultânea de OPPs, permitiu a avaliação da exposição ocupacional (VENTURA *et al.*, 2012).

Tenax® apresentou capacidade de retenção comparável à resina XAD-2, para amostragem de agrotóxicos em amostras gasosas (atrazina, clorpirifós, a,b-endosulfan, metolachloro e trifluralina). A simplicidade do aparelho de amostragem sugere utilidade para a validação de procedimentos de amostragem para outros analitos e adsorventes (FREIXO; DORES; VILLA, 2015).

Atrazina, clorpirifós, alfa e beta-endosulfan, endosulfan sulfato, flutriafol, malathion, metolachlor e permetrina aplicados às culturas de milho e soja foram determinados no estado do Mato Grosso. O método envolveu um cartucho de resina XAD-2 acoplado a uma bomba de ar de baixo volume coletado entre dezembro de 2008 e junho de 2009. Atrazina e endosulfan foram detectados tanto em áreas urbanas quanto rurais (DOS SANTOS *et al.*, 2011).

Foram coletadas amostras atmosféricas da fase gasosa, com amostradores de baixo volume em Arapongas – PR, entre fevereiro e novembro

de 2017. Cartuchos PUF apresentaram boa escolha quando comparados ao XAD-2. Atrazina e trifluralina são amplamente utilizadas nas lavouras de soja, milho e trigo. Atrazina e trifluralina foram quantificadas pela primeira vez em amostras de ar brasileiras. Os cálculos de risco foram feitos em fase gasosa (DIAS *et al.*, 2021).

Borrás *et al.*, 2011 analisaram agrotóxicos nas fases gasosa e particulada em amostragem ativa. Foi desenvolvido um método confiável de múltiplos resíduos para determinação de agrotóxicos em amostras atmosféricas. Os agrotóxicos pesquisados foram benfluralina, bitertanol, buprofezina, clorfenvinfos, clorpirifós, clorpirifós-metilico, etalfluralina, fentião, lindano, malatão, metidatião, propaclor, propanil, piriproxifeno, tebuconazol e trifluralina. A metodologia foi aplicada com sucesso a amostras rurais e agrícolas de partição gás-partícula de agrotóxicos para testar a eficiência de amostragem e validação analítica. A combinação de filtro e amostragem de cartucho de fase sólida, extração assistida por ultrassom e GC-MS no modo de varredura completa foi otimizada. A metodologia foi aplicada com sucesso em áreas rurais e agrícolas, na área mediterrânea da Espanha (BORRÁS *et al.*, 2011).

O emprego de resinas poliméricas para retenção dos agrotóxicos em amostras atmosféricas mostra-se preferencial na maioria dos trabalhos realizados visando a matriz atmosférica. A Tabela 2 apresenta uma revisão das técnicas de amostragem atmosférica em fase gasosa utilizando resinas XAD como meio sorvente para a amostragem de agrotóxicos. A técnica cromatográfica, acoplada a espectrometria de massas se destaca para a identificação e quantificação dos analitos. O adsorvente polimérico XAD (2 e 4) foi predominante, com destaque para cartuchos tipo sanduiche com espuma de poliuretano (PUF). De acordo a literatura, iso-octano, n-hexano, diclorometano, acetonitrila, acetato de etila e acetona e algumas misturas binárias apresentaram boa recuperação na extração dos analitos.

Tabela 2 – Métodos em amostragem atmosférica em fase gasosa e preparo de amostra com extração XAD e técnica de análise. Estudos que determinam agrotóxicos no ar atmosférico

| Tempo de amostragem (h ou *) | Período de campanha (mês) | Vazão (m ³ h ⁻¹ ou*) | Volume amostragem (m ³) | Amostrador (adsorvente) | V (mL) ou Massa (g) Adsorvente | Solvente de extração | Volume de solvente | Método preparo | Método análise | Referência |
|------------------------------|---------------------------|--|-------------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---|----------------|----------------------------------|
| - | - | - | método | XAD-2 c/ 2 seções | 0,03 + 0,01 g | Tolueno | 3 mL | Repouso 30 min. Ultrassônico 30 min. | GC-MS | VENTURA <i>et al.</i> , 2012 |
| 12 | In lab | 0,16 | 1,87 | XAD-2 c/ 2 seções | 0,08 + 0,04 g | Acetona | 15 min (3 x 2 mL) | Ultrassônico Concentrar | GC-MS | FREIXO; DORES; VILLA, 2015. |
| 8 | 7 | 0,12 | 1 | XAD-2 c/ 2 seções | 0,08 + 0,04 g | n-hexano: acetato de etila (7:3, v/v) | 15 min (3 x 2 mL) | Ultrassônico Concentrar | GC-MS | DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2011 |
| 24 | 10 | 0,24 | 6 | PUF/XAD-2 Paralelo | 3 g | Acetona | 15 min (2 x 50 mL) 30 °C | Ultrassônico Concentrar | GC- MS/MS | DIAS <i>et al.</i> , 2021 |
| 7 x 24 | 3 | 1 | 160 | XAD-2; XAD-4. XAD-2 mais <i>efic.</i> | 5 g | Acetato de etila | 30 mL | Micro-ondas | UHPLC-HRMS | LÓPEZ; COSCOLLÀ; YUSÀ, 2018 |
| 4 - 5 meses | 12 | PAS | PAS | XAD-2 | 20 g | Hexano-diclorometano (50:50) | - | Soxhlet | GC-MSMS | SILVA-BARNI <i>et al.</i> , 2018 |
| 1 - 3 meses | 12 | PAS | PAS | XAD-2 | 20 g | Acetonitrila | - | ASE Fibra Direto | SPME-GC-MS/MS | SCHUMMER <i>et al.</i> , 2012 |

ASE: Accelerated solvent extractor; DSQ: Dual Stage Quadrupole; GC: Gas Chromatography; FFV: Filtro fibra vidro; HRMS: High Resolution Mass Spectrometry; LC: Liquid Chromatography; MAE: Microwave Accelerated Extractor; MS: Mass Spectrometry; MSD: Mass Single-quadrupole Detector; NCI: Negative Chemical Ionization; PUF: Espuma de poliuretano; FQ: Filtro de quartzo; SPE: Solid Phase Extraction; SPME: Solid Phase Micro-extraction; UHPLC: Ultra High Phase Liquid Chromatography.

“continua”

| Tempo de amostragem (h ou *) | Período de campanha (mês) | Vazão (m ³ h ⁻¹ ou *) | Volume amostragem (m ³) | Amostrador (adsorvente) | V (mL) ou Massa (g) Adsorvente | Solvente de extração | Volume de solvente | Método preparo | Método análise | Referência |
|------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------|---|---------------------|-------------------------------|
| n x 24 | 1 | 0,06 | 0,7-4,3 | XAD-2, XAD-4 e GFF <i>mais app.</i> FQ, Florisil e Orbo-49P. | 2 - 20 g | Iso-octano 2X 10 mL por 10 min | 20 mL | Ultrassônico Teste: acetato de atila, CH ₂ Cl ₂ , hexano: acetona (1:1) e metanol. | TRACE-DSQ II GC-MS | BORRÁS <i>et al.</i> , 2011 |
| 2 x 24 | 4 | 10-15 | high vol | sandwich <i>mais efíc.</i> XAD-2; PUF; XAD-4 | 20 g | n-hexano/CH ₂ Cl ₂ (50:50) | - | Soxhlet 24 h Concentrar | GC-MS | DOBSON <i>et al.</i> , 2006 |
| 24 | 72 | 30 | 720 | FQ modelo de partição | 150 mm d | Acetato de etila 20 min | 30 mL | MAE Concentrar | LC-MS/MS or LC-HRMS | COSCOLLÀ <i>et al.</i> , 2017 |
| 2 x 24 | 2 | 0,6 | 29 | XAD-2 | 20 g | 50:50 n-hexano/CH ₂ Cl ₂ | - | Soxhlet ext. 20 h | GC-MS/MS | SCHUMMER <i>et al.</i> , 2010 |
| 24 | 5 | 12,5 | 300 | XAD-2/PUF | Alto volume | CH ₂ Cl ₂ | - | Soxhlet 14 h, rotary evap., cleanup silica gel | GC-MS | ZHONG <i>et al.</i> , 2012 |
| 7 x 24 | 3 | 12,5 | 2000 | PUF/XAD-2 | 25 mL | Acetona | 700 mL | Soxhlet 16 h, rotary evap., cleanup Florisil | GC-MS | WAITE <i>et al.</i> , 2005 |
| 7 x 24 | 3 | 15 | 2500 | PUF/XAD-2 | 10 g | Acetona | 700 mL | Soxhlet 16 h, rotary evap., cleanup Florisil | GC-MS | YAO <i>et al.</i> , 2006 |

ASE: Accelerated solvent extractor; DSQ: Dual Stage Quadrupole; GC: Gas Chromatography; FFV: Filtro fibra vidro; HRMS: High Resolution Mass Spectrometry; LC: Liquid Chromatography; MAE: Microwave Accelerated Extractor; MS: Mass Spectrometry; MSD: Mass Single-quadrupole Detector; NCI: Negative Chemical Ionization; PUF: Espuma de poliuretano; FQ: Filtro de quartzo; SPE: Solid Phase Extraction; SPME: Solid Phase Micro-extraction; UHPLC: Ultra High Phase Liquid Chromatography.

“continua”

| Tempo de amostragem (h ou *) | Período de campanha (mês) | Vazão (m ³ h ⁻¹ ou *) | Volume amostragem (m ³) | Amostrador (adsorvente) | V (mL) ou Massa (g) Adsorvente | Solvente de extração | Volume de solvente | Método preparo | Método análise | Referência |
|------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|---|-----------------|-----------------------------|
| 7 x 12 (05:00 às 17:00) | 8 | 8,33 | 700 | PUF/XAD-2 | 25 mL | Acetona | 700 mL | Soxhlet 16 h, rotary evap., cleanup Florisil | GC-MSD | CESSNA <i>et al.</i> , 2000 |
| 7 x 12 (05:00 às 17:00) | 9 | 8,33 | 700 | PUF/XAD-2 | 25 mL | Acetona | 700 mL | Soxhlet 16 h, rotary evap., cleanup Florisil | GC-MSD | WAITE <i>et al.</i> , 2004. |
| 7 x 12 (05:00 às 17:00) | 7 | 8,33 | 700 | PUF/XAD-2 | 25 mL | Acetona | 700 mL | Soxhlet 16 h, rotary evap., cleanup Florisil | GC-MSD | WAITE <i>et al.</i> , 2002. |
| 7 x 24 | 20 | 16 | 2700 | PUF/XAD-2 | 7 g de XAD-2 e 7 g de Tenax-TA | Acetato de etila | 30 min 150 mL 100 °C | ASE100 pressurizado, SPE (metanol /acetato de etila) e concentrar | GC-MS NCI turbo | BAILEY; BELZER, 2007. |
| 7 x 24 | 12 | 16 | 2700 | PUF/XAD-2 | 7 g de XAD-2 e 7 g de Tenax-TA | Acetato de etila | 30 min 150 mL 100 °C | ASE100 pressurizado, SPE (metanol /acetato de etila) e concentrar | LC MS/MS | RAINA; SUN, 2008. |

ASE: Accelerated solvent extractor; DSQ: Dual Stage Quadrupole; GC: Gas Chromatography; FFV: Filtro fibra vidro; HRMS: High Resolution Mass Spectrometry; LC: Liquid Chromatography; MAE: Microwave Accelerated Extractor; MS: Mass Spectrometry; MSD: Mass Single-quadrupole Detector; NCI: Negative Chemical Ionization; PUF: Espuma de poliuretano; FQ: Filtro de quartzo; SPE: Solid Phase Extraction; SPME: Solid Phase Micro-extraction; UHPLC: Ultra High Phase Liquid Chromatography.

Fonte: Próprio autor.

2.3. PREPARO DE AMOSTRAS EM ANÁLISES ATMOSFÉRICAS DE AGROTÓXICOS

Essa abordagem está alinhada com os princípios de Química Analítica Verde, que busca minimizar o uso de substâncias tóxicas, reduzir o consumo de energia e recursos, o tamanho de amostras, o volume de solvente e promover métodos analíticos mais sustentáveis.

A evolução das técnicas de preparo de amostras para a determinação de agrotóxicos na atmosfera teve início com a extração Soxhlet, considerada muito confiável. Extrações assistidas por ultrassom ou por micro-ondas e extrações líquidas pressurizadas otimizam o procedimento e proporcionam uma redução no consumo de solventes. Micro extrações, trabalham com volume reduzido de amostra e de solvente. Há técnicas mais recentes que podem ser utilizadas sem o uso de solventes. A dessorção térmica é aplicada em alguns casos, com vantagens. Essas técnicas evoluíram em concomitância com os equipamentos de análise, que se tornaram mais sofisticados. Esta evolução acontece, devido a necessidade de busca por limites de detecção (LD) cada vez mais baixos (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018).

A Tabela 3 exemplifica com 9 trabalhos as condições de preparo de amostra para a determinação de agrotóxicos na atmosfera.

A determinação de agrotóxicos pode ser realizada em matrizes complexas. Um método para a análise de traços de 24 agrotóxicos, foi desenvolvido e otimizado com *dispersive liquid liquid micro extraction* (DLLME). Os parâmetros selecionados no procedimento de extração, como tipo e volume de solvente de extração, tipo e volume de solvente dispersivo e adição de sal, necessitaram de avaliações para atingir o maior rendimento, assim como os menores LD (CUNHA; FERNANDES; OLIVEIRA, 2009).

Tabela 3 – Condições de preparo de amostra, de análises de agrotóxicos, na atmosfera

| Período de amostragem (dias) | Tempo de amostragem | Período de campanha (meses) | Vazão (m ³ h ⁻¹) | Volume amostragem (m ³) | Tipo de Amostrador; Tamanho MP | Volume amostrador | Solvente | Volume solvente | Método preparo | Método análise | Referência |
|------------------------------|---------------------|-----------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------|----------------------|----------------------|--|
| 1 | 24 h | 4 | 70 | 1670 | Alto volume MP2,5 | 4,15 cm ² corte filtro | 18% (ACN) em CH ₂ Cl ₂ | 500 µL | WMU 23 min sonic. | GC-MS | NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017. |
| 1 | 24 h | 4 | 70 | 1670 | Alto volume MP2,5 | 4,15 cm ² corte filtro | 18% (ACN) em Ac.Etila | 500 µL | WMU 23 min sonic. | GC-MS | NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b. |
| 1 | 1 mês | 24 | 68 | 1627 | Alto volume MP2,5 e 10 | 4,15 cm ² corte filtro | 18% (ACN) em Ac.Etila | 500 µL | WMU 23 min sonic. | GC-MS | YERA <i>et al.</i> , 2020 |
| 1 | 1 mês | 24 | 68 | 1627 | Alto volume MP2,5 | 4,15 cm ² corte filtro | 18% (ACN) em CH ₂ Cl ₂ | 500 µL | WMU 23 min sonic. | GC-MS | YERA; VASCONCELLOS, 2021. |
| 1 | 24 h | 2 | 1 | 24 | Baixo volume MP1,0 e 2,5 | 16 cm ² | Acetonitrila | 2 mL | 23 min sonic. | GC-MSMS LC-MSMS | MASSI <i>et al.</i> , 2022 |
| - | Sazonal (3 meses). | 24 | - | 422 a 750 | PAS-PUF | 14 cm d; 1,35 cm h; | Éter de petróleo | - | Soxhlet Coluna | GC-MS | GUIDA Y. DE S. <i>et al.</i> , 2018. |
| - | 3 meses | 2 estações | - | - | PAS PUF discos | 14 cm d; 1,35 cm h; | Éter de petróleo | 250 mL | 20 h Soxhlet Coluna | GC MS N ⁻ | MEIRE <i>et al.</i> , 2012 |
| - | 3 meses | 60 | - | 4 m ³ /dia | PAS PUF discos | 14 cm d; 1,27 cm h | Tolueno: acetona (9:1) | - | 24 h Soxhlet Coluna | GC-HSMS | TOMINAGA M. Y. <i>et al.</i> , 2016 |
| - | 4 – 5 semanas | 2 | - | - | PAS PUF | - | - | - | - | MODEL | MEIRE <i>et al.</i> , 2016 |

d: diâmetro; h: altura; MP: material particulado; N⁻: modo negativo; PAS: amostrador atmosférico passivo; PUF: espuma de poliuretano; WMU: Whatmann Mini-Uniprep G2

Fonte: Próprio autor.

2.3.2 Métodos De Extração

Alguns agrotóxicos podem ser altamente solúveis em um determinado solvente, mas sua extração pode ser prejudicada devido à forte interação/retenção nos poros da matriz ou alta sorção superficial. A extração de agrotóxicos de amostras de MP envolve a dessorção do analito do interior da matriz com sua posterior dissolução no solvente de extração. A eficiência da extração depende de três fatores inter-relacionados: a solubilidade do composto no solvente de extração, a transferência de massa entre a matriz da amostra para o solvente, e a influência da matriz. A solubilidade dos agrotóxicos depende de qual solvente está sendo usado e pode ser aumentada pela variação de parâmetros selecionados, como temperatura e pressão. A transferência de massa refere-se à transferência do analito da matriz da amostra, para o solvente de extração, e depende do coeficiente de difusão do solvente, da estrutura da matriz e do tamanho das partículas. Vários compostos, podem causar uma quantificação imprecisa (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018).

Em extrações e micro extrações, as baixas recuperações de alguns agrotóxicos sugerem que partes importantes desses compostos permaneceram adsorvidas nos amostradores, ou foram perdidas durante a pré-concentração. A degradação térmica durante a extração também pode ocorrer, porém, isso é menos provável devido ao controle de temperatura (SCHUMMER *et al.*, 2012).

Alguns autores já realizaram análises de agrotóxicos na atmosfera brasileira, tanto em regiões remotas quanto em centros urbanos. A técnica cromatográfica acoplada a espectrometria de massas foi a mais empregada (GUIDA *et al.*, 2018; TOMINAGA *et al.*, 2016; e MEIRE *et al.*)

O dispositivo de micro extração Whatmann Mini-Uniprep foi customizado no preparo das amostras por De Andrade e por Vasconcellos. Os métodos passaram por otimização e validação analítica. As micro extrações foram feitas com 500 µL acetato etila/ACN (30:70) (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b; YERA *et al.*, 2020), com 500 µL CHCl₂/ACN (82:18) (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017; YERA; VASCONCELLOS, 2021) e com 2 mL ACN por MASSI *et al.*, 2022.

Testes de recuperação variaram de 49 a 109% e de 56 a 72% para dois níveis de fortificação em cartuchos XAD-2 e GC-MS (DOS SANTOS *et al.*, 2011). Em procedimento miniaturizado Whatmann Mini-Uniprep, a variação dos testes de recuperação dos agrotóxicos no MP_{2,5} foi entre 90 a 144%, com desvio de 14% (YERA *et al.*, 2020). A atrazina deuterada, foi usada para avaliar o desempenho do método, com recuperação variando de 80 a 134% (YERA; VASCONCELLOS, 2021).

2.3.3 Otimização E Desenvolvimento Do Método

Em todas as etapas do preparo de amostra, o intercâmbio entre o controle analítico e o controle de qualidade (CA/CQ), a facilidade de miniaturização e automação, usando porções mínimas de amostra, volumes de solvente, energia e tempo (alta frequência analítica), atendem aos critérios da química analítica verde. Cada técnica tem suas vantagens e desvantagens considerando que os sistemas de extração miniaturizados envolveram a análise direta do extrato (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017; NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018; DOS ANJOS, P. J.; ANDRADE, J. B., 2014; OLIVARES, I. R. B.; LOPES, F. A., 2012).

Foi necessário adotar o sistema solvente mais seletivo, devido à ampla gama de propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e complexidade do material particulado atmosférico. De acordo com experimentos preliminares, foram testados metanol e tolueno que apresentaram baixa recuperação na extração de agrotóxicos. Misturas de acetonitrila (ACN) e acetato de etila (AcEt) com predominância de acetonitrila mostraram-se mais seletivas no processo de extração. Além disso, é um solvente mais adequado para extração de uma ampla gama de polaridades de agrotóxicos. AcEt também apresentou resultados otimistas, seguido de uma injeção direta no sistema GC (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b; NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018).

A análise de agrotóxicos em amostras atmosféricas pode estar suscetível a erros sistemáticos e aleatórios. Apesar disso, CA/CQ empregam uma série de avaliações para manter esses erros sob controle ou minimizá-los.

As boas práticas de CA/CQ são adotadas durante a coleta da amostra, pré-tratamento da amostra, e durante a etapa de análise (OLIVARES; LOPES, 2012).

2.3.4 Efeito De Matriz

Para evitar efeitos de matriz, se necessário, uma etapa de limpeza pode ser usada para remover os componentes indesejados da matriz na amostra (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018). No entanto, pode haver perda no rendimento, por baixos níveis de recuperação, produção de novos artefatos, maior consumo de tempo e perda de alguns agrotóxicos (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b).

As curvas analíticas de combinação em matrizes, preparadas por adição de padrão em volumes acentuados sobre extratos de filtros, sobre brancos analíticos, ou sobre material de referência certificado (SRM), podem ser uma técnica útil para reduzir o problema de efeito de matriz, muito comum na análise de agrotóxicos por GC-MS. A resposta do padrão preparado em solvente puro com a resposta do padrão compatível com a matriz (branco) pode ser calculada (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b; YUSÀ *et al.*, 2009).

Acetato de etila, hexano e acetonitrila apresentaram as melhores recuperações na extração de agrotóxicos por adição de padrão em material certificado atmosférico urbano (SRM1649b) (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017). Sistemas de solventes mais seletivos são necessários devido à complexidade do material particulado atmosférico. Compostos lipofílicos podem levar a recuperações superestimadas com hexano (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018). Conseqüentemente, o efeito de matriz pode induzir o aumento do sinal em GC-MS, embora a supressão do sinal também possa ocorrer. Compostos interferentes da matriz do filtro, eluindo no mesmo tempo de retenção no cromatograma, podem ser separados por GC no modo SIM (*selected ion monitoring*) e fornecer melhor sensibilidade. As identificações de ambigüidade são tratadas com a possibilidade de usar três íons para confirmação (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b; DIAS *et al.*, 2021).

Dias *et al.* (2021) verificaram que o efeito de matriz variou entre 103 e 131% em cartuchos XAD-2 e GC-MSMS. Em cromatografia a líquido, a supressão de íons variou de 1 a 41% para agrotóxicos em XAD-2 utilizando o UHPLC com Orbitrap MS equipado com ionização eletro spray (LÓPEZ; COSCOLLÀ; YUSÀ, 2018).

Especificamente em amostras de MP, o efeito da matriz foi o aumento do sinal, variando entre 104 e 379% (FOREMAN *et al.*, 2000). Da mesma forma, o efeito de matriz foi observado variando entre 121 e 263% para agrotóxicos coletados usando amostradores de alto volume e GC-MS (WAITE *et al.*, 2004). As curvas analíticas por adição de padrão variaram de 72 a 263% em um procedimento miniaturizado com o dispositivo de extração Whatmann Mini-Uniprep, que dispensa o uso de seringa (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b). No mesmo procedimento miniaturizado, curvas de calibração combinadas a matriz (branco), foram feitas por Yera *et al.*, 2020.

2.3.6 Amostras Reais

Após a obtenção das condições ótimas para extração e pré-concentração dos agrotóxicos e a validação do método, a quantificação destes analitos pode ser aplicada em amostras reais. Considerando o número de analitos, uma ampla gama de compostos exhibe diferentes propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, diferentes comportamentos no meio ambiente (WAITE *et al.*, 2002).

A presença de agrotóxicos na atmosfera, como resultado da deriva da aplicação, perdas de vapor pós-aplicação e erosão eólica do solo, depende em grande parte da magnitude de suas pressões de vapor. As constantes da lei de Henry, meia-vida de campo e tempos de meia-vida atmosféricos curtos, estão envolvidos em processos de degradação (fotólise, degradação microbiana e hidrólise). Isso é conseqüência de muitos fatores ambientais. A abundância relativa de cada um desses compostos na atmosfera está complexada em interações de vários processos de destino ambiental, bem como as quantidades relativas dos compostos usados regionalmente (CESSNA *et al.*, 2000; WAITE *et al.*, 2005; BORRÁS *et al.*, 2011).

2.3.7 Estimativa De Concentração

As amostras de superfície são instantâneas, em contraste com as amostras atmosféricas de deposição por agregação, que foram coletadas por um período de 7 dias, para atender aos limites desejados de analitos nas amostras. É possível, afinal, que parte dos produtos químicos depositados no filme agregado durante o período, possam ter se degradado ou se dissipado antes do final da amostragem, no sétimo dia. Finalmente, a dissipação do agrotóxico do filme formado pelas amostras, pode ocorrer por volatilização para a atmosfera (WAITE *et al.*, 2002; WAITE *et al.*, 2004; WAITE *et al.*, 2005; CESSNA *et al.*, 2000; YAO *et al.*, 2006; BAILEY; BELZER, 2007; RAINA; SUN, 2008; YUSÀ *et al.* 2009).

É importante que uma quantidade substancial de agrotóxico adsorvido à partículas possa vir de solo erodido pelo vento de campos tratados ou particulado resultante da evaporação completa de pequenas gotas, produzidas durante o processo de aplicação por pulverização. Um agrotóxico pode estar presente em uma amostra de deposição total, mas não na amostra atmosférica de alto ou baixo volume coincidente (WAITE *et al.*, 2002; BORRÁS *et al.*, 2011).

As amostras coletadas a 1 m de altura são representativas de toda a massa de ar vertical. A ausência de agrotóxicos quantificada pode estar associada ao baixo volume de ar amostrado, ou à baixa concentração no ar ambiente, paralela ao fator de diluição. Além disso, qualquer estação chuvosa pode contribuir para a eliminação de agrotóxicos no ar ambiente por deposição úmida (WAITE *et al.*, 2002; DOS SANTOS *et al.*, 2011).

Em geral, a eficácia da técnica utilizada tem se tornado bem discutida e exemplificada em mais relatos sendo que alguns estudos revelam as tendências espaciais e temporais dos agrotóxicos na atmosfera (SILVA-BARNI *et al.*, 2018; SCHUMMER *et al.*, 2010). As medições aqui obtidas, representam um passo nos esforços sobre a amostragem de ar, caracterizando a distribuição atmosférica regional e temporal e o destino dos agrotóxicos nesta região.

2.3.8 Validação Analítica

Resultados preliminares realizados com amostras reais coletadas no ambiente, podem confirmar a viabilidade da técnica de amostragem, extração e determinação. Mais estudos devem ser realizados para a compreensão completa do processo atmosférico dinâmico (LÓPEZ; COSCOLLÀ; YUSÀ, 2018; FREIXO; DORES; VILLA, 2015).

Apoiando a implementação de medidas de controle mais efetivas, os resultados são sistematicamente considerados dentro do erro experimental. Após a otimização do procedimento analítico, é realizado o controle de qualidade dos seguintes parâmetros: especificidade, seletividade, sensibilidade, faixa linear, linearidade, efeitos de matriz, LD, limite de quantificação (LQ), precisão (expressa como repetibilidade, em termos de %RSD) e exatidão (medida como recuperação média) (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017; OLIVARES; LOPES, 2012).

A especificidade e a seletividade foram determinadas pela análise de amostras em branco analítico de acordo com o mesmo procedimento. A ausência de compostos interferentes foi caracterizada no mesmo tempo de retenção e por íons com valores de m/z iguais aos investigados. A seletividade foi avaliada usando uma solução padrão, por comparação dos espectros de massa do analito com os espectros da biblioteca NIST com similaridade de 90%. A quantificação foi realizada com o íon com maior relação m/z (maior seletividade) e abundância (maior sensibilidade), para melhorar o desempenho da quantificação. Na medida do possível, as identidades dos picos foram confirmadas através de três íons característicos nos espectros e razões de suas respectivas abundâncias.

A faixa linear foi a mesma do intervalo de concentração das amostras, com um intervalo de confiança. A linearidade foi estudada usando padrões puros e de adições de padrão na matriz, dentro do intervalo de concentração, e 3 injeções replicadas em cada ponto. O modo de regressão linear de mínimos quadrados foi usado para obter os coeficientes da equação da curva analítica. LD e LQ foram calculados com base no desvio padrão (SD) e *slope* (S), ambos obtidos por calibração em estudo de linearidade. LD é definido como $3,3 \times SD/S$ e LQ é definido como $10 \times SD/S$. A precisão foi calculada em

termos de repetibilidade através do desvio padrão relativo (%RSD). Experimentos de recuperação foram realizados, em diferentes níveis de concentração, como medida de precisão, em pelo menos três repetições cada e diferentes níveis. A resposta analítica foi obtida a partir de uma quantidade do analito adicionada e extraída da matriz investigada versus a resposta analítica obtida para a concentração real da solução padrão pura, que representa uma recuperação de 100%. A sensibilidade foi obtida a partir dos LD, mas também está relacionada aos outros parâmetros do controle do CA/CQ (VENTURA *et al.*, 2012; DOS ANJOS; ANDRADE, 2014; OLIVARES; LOPES, 2012).

Eventualmente, as moléculas amostradas no fluxo de saída por causa da saturação do amostrador ou deslocamento por outro produto químico foram identificadas como *breakthrough*. Assim, o *breakthrough* pode resultar em alguma subestimação da concentração final. O *breakthrough* depende principalmente do volume total de amostra. Formalmente, testes foram realizados para determinar esse efeito, com um segundo amostrador em série (WAITE *et al.*, 2004; DOS SANTOS *et al.*, 2011; BORRÁS *et al.*, 2011).

2.3.8.1 Comparação e classificação do método

Os agrotóxicos podem ser encontrados na atmosfera em níveis tão baixos como pg m^{-3} a alguns ng m^{-3} . Os programas de monitoramento do ar geralmente empregam um amostrador de alto volume para coletar massas de amostras grandes o suficiente para atender ao limite instrumental de detecção (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018).

No entanto, no amostrador de baixo volume, os LD dependerão da natureza do analito e da duração do período de amostragem. Ajustes do método podem ser necessários para gerar a melhor resposta (US - EPA METHOD TO-10A, 1999). Usando essa abordagem, foi realizada uma revisão científica sistemática. Na Tabela 2 são apresentados trabalhos com agrotóxicos em fase gasosa. Todos os parâmetros analisados foram separados e comparados para dar a condição mais adequada na prática. Duas fases podem ser analisadas separadamente: amostragem e preparo da amostra.

3 OBJETIVO

Como objetivo principal: investigar a presença de agrotóxicos no ar atmosférico em região periurbana, localizada no norte do Estado do Paraná, onde a agricultura é intensa.

Revisar as técnicas de amostragem atmosférica em fase gasosa.

Obter amostras de material particulado fino nas frações MP_{1,0} e MP_{2,5} usando ciclones.

Obter amostras de MP fracionado por tamanho utilizando o amostrador Sioutas.

Obter amostras dos analitos na fase gasosa utilizando cartuchos contendo XAD.

Determinar os agrotóxicos pelas técnicas cromatográficas de gases e a líquido nas amostras de MP e na fase gasosa.

Verificar a distribuição temporal e espacial na região de Londrina.

Realizar os cálculos de risco à saúde humana.

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAGEM NA SAUEL – LONDRINA

O local de amostragem no Sistema de Arquivos da UEL (SAUEL), está apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Local de amostragem SAUEL Londrina



Fonte: Próprio autor.

Amostras de $MP_{2,5}$ no intervalo de 24 h foram coletadas no período 2017 – 2018, no estacionamento do prédio da SAUEL, localizado na PR-445, Rod. Celso Garcia Cid, Km 378 - Gleba Fazenda Palhano, Londrina – PR (-23.3370, -51.1846). Foi empregado o amostrador de alto volume Energética Ltda, RJ, com vazão de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Antes da amostragem, filtros de fibra de quartzo $20 \times 25 \text{ cm}$ Millipore, EUA, foram aquecidos a 650°C por 6 h. Entre 17/05 e 28/06 de 2017, 14 amostras foram selecionadas para a análise. O método proposto por Nascimento *et al.* (2017) foi modificado por Yera e Vasconcellos, (2021). A área de $4,15 \text{ cm}^2$ do filtro amostrado foi cortada em pedaços finos e inseridos em um dispositivo de micro extração com filtração sem seringa, Whatman Mini-UniPrep G2, EUA. Em seguida, foram adicionados $500 \mu\text{L}$ de uma mistura binária de solventes composta de diclorometano/acetonitrila 82/18%. Um

banho ultrassônico foi usado por 23 min. O extrato foi filtrado e analisado por GC-MS 7820A Agilent Technologies. Os LD e os LQ variaram entre 0,24 - 0,42; e 0,78 - 1,39 pg m^{-3} , respectivamente. Agrotóxicos analisados, estão apresentados na Tabela 4 (YERA; VASCONCELLOS, 2021).

Tabela 4 – LD e LQ (pg m^{-3}). Método Whatman Mini-UniPrep G2, EUA. 500 μL diclorometano/acetoneitrila 82/18%. Agrotóxicos SAUEL – Londrina, 2017

| Agrotóxico | LD (pg m^{-3}) | LQ (pg m^{-3}) |
|--------------------|---|---|
| Aldrin | 0,37 | 1,24 |
| Alfa BHC | 0,30 | 1,00 |
| Alfa endosulfan | 0,33 | 1,09 |
| Atrazina | 0,39 | 1,29 |
| Beta BHC | 0,28 | 0,93 |
| Cis Clordano | 0,33 | 1,09 |
| Delta BHC | 0,33 | 1,08 |
| Diazinon | 0,27 | 0,88 |
| Dieldrin | 0,34 | 1,12 |
| Dimataclor | 0,29 | 0,97 |
| Disulfoton | 0,31 | 1,02 |
| Diuron | 0,39 | 1,28 |
| Endosulfan sulfato | 0,37 | 1,22 |
| Endrin aldehido | 0,34 | 1,14 |
| Endrin cetona | 0,34 | 1,12 |
| Fenitrotio | 0,31 | 1,04 |
| Heptacloro | 0,31 | 1,04 |
| Heptacloro epox. | 0,32 | 1,06 |
| Kresoxin metil | 0,34 | 1,13 |
| lanmda cialotrin | 0,35 | 1,17 |
| Lindano | 0,30 | 1,00 |
| Malation | 0,34 | 1,12 |
| Metoxiclor | 0,34 | 1,13 |
| Molinato | 0,24 | 0,78 |
| Mp, DDD | 0,36 | 1,2 |
| Paration | 0,32 | 1,07 |
| Paration metil | 0,42 | 1,39 |
| Permatrina1 | 0,29 | 0,96 |
| Permatrina2 | 0,30 | 0,99 |
| Pp, DDE | 0,34 | 1,13 |
| Pp, DDT | 0,35 | 1,17 |
| Sulfotep | 0,35 | 1,18 |
| Trans Clordano | 0,42 | 1,38 |

Fonte: Próprio autor.

As determinações cromatográficas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP).

O espectrômetro de massa foi operado no modo de impacto de elétrons, a quantificação prosseguiu no modo SIM e a injeção no modo *splitless*. A separação dos compostos foi realizada em uma coluna capilar NST-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). O programa de temperatura do GC começou a 90 °C por 5 min, seguido por 3 aumentos sucessivos de temperatura: 25 °C min⁻¹ até 180 °C, 5 °C min⁻¹ até 280 °C (manter 3 min) e 10 °C min⁻¹ até 300 °C (mantendo por 3 min). A análise total do tempo de execução foi de 36,6 min (YERA; VASCONCELLOS, 2021).

4.1.1 Cálculo De Risco A Saúde Humana E Risco De Câncer

A exposição diária por inalação, *daily inhalation exposure* (DIE) (mg kg⁻¹ dia⁻¹) refere-se à quantidade de agrotóxicos a que uma determinada população é exposta diariamente. Ela é calculada pela taxa de inalação aplicada, multiplicada pela quantidade de horas de exposição e dividida pela massa corporal. Equação 1.

$$DIE = \frac{\sum C * IR_{in} * ED}{MC} \quad (1)$$

Onde, C é a concentração;

IR_{in} é a taxa de inalação;

ED é o período de exposição e

MC é a massa corporal.

A avaliação de risco é calculada pela equação 2 usando o *hazard quotient*, quociente de perigo (HQ), como um descritor do risco.

$$HQ = \frac{DIE}{HBRV} \quad (2)$$

Onde HBRV são os valores de referência; baseados em saúde e foi calculado usando o AOEL (*Acceptable Operator Exposure levels* - níveis aceitáveis de exposição do operador) (EU PESTICIDES DATABASE, 2022).

O risco de câncer (RC) foi calculado pela equação 3. Refere-se a compostos classificados pela EPA e pelo IARC como “cancerígenos para humanos” e/ou “possivelmente cancerígenos humanos”.

$$RC = DIE * PF \quad (3)$$

O fator de potência (PF) é o fator que estima a potência da carcinogenicidade. Em geral, esses valores variam de 10^{-3} a 10^{-1} . O valor 10^{-1} deve ser assumido quando o valor não é encontrado. O valor máximo aceitável para o risco de câncer é 1×10^{-6} . (YERA; VASCONCELLOS, 2021; US - EPA. GUIDELINES, 2022).

4.2 AMOSTRAGEM NO FÓRUM – IBIPORÃ

O local de amostragem no Fórum de Ibiporã, está apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Local de amostragem Ibiporã



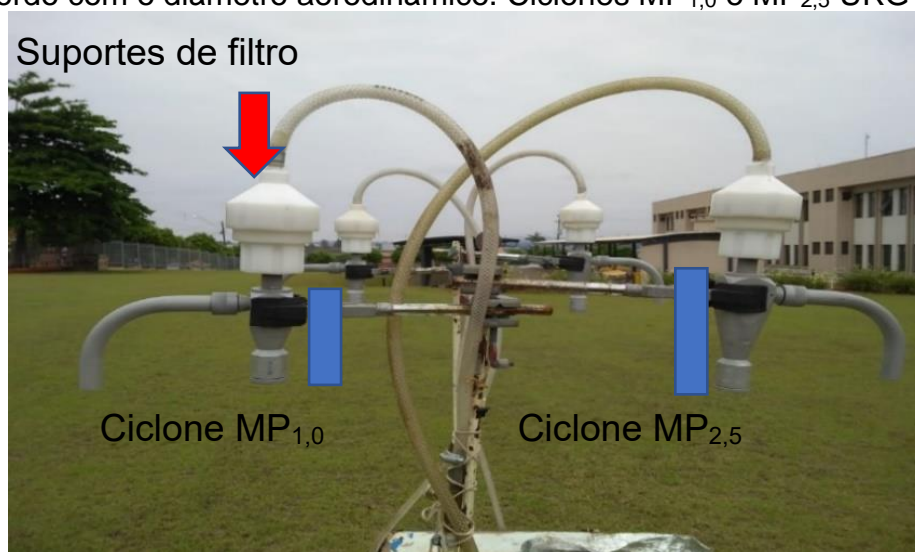
Fonte: Próprio autor.

Campanhas de amostragem foram realizadas em setembro e novembro de 2019, em períodos de 24 horas no pátio do Fórum da cidade de Ibiporã, norte do Paraná (-23.2767, -51.0681). Foram empregados os amostradores tipo ciclones MP_{1,0} e MP_{2,5} URG® e filtros de fibra de vidro Sartorius® de 47 mm com vazão de 1002 L h⁻¹. Os amostradores foram posicionados na altura de 1,5 m. Antes da amostragem, os filtros foram aquecidos a 450°C por 4 h. A massa de MP foi obtida usando a Micro balança

analítica (Mettler Toledo AX26). Para a extração foram utilizados 2 mL de acetonitrila assistida por ultrassom. As amostras foram filtradas em filtros de nylon de 0,2 μm e analisados por GC-MS/MS e UHPLC-MS/MS. As análises UHPLC-MS/MS foram realizados no 6470 LC/TQ (Agilent Technologies, EUA) ESI (QqQ), com coluna Poroshell 120 EC C18 e MRM dinâmico. A técnica permitiu a determinação de 203 agrotóxicos.

Para as determinações da concentração dos agrotóxicos foram utilizadas as técnicas de cromatografia de gases e cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com triplo quadrupolo (GC-MS/MS e UHPLC-MS/MS, respectivamente), realizadas no Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As análises realizadas no laboratório são análises certificadas. Foi obtido o LD de 6,2 pg m^{-3} . A Figura 4 mostra os dispositivos de amostragem instalados no pátio do Fórum em Ibiporã.

Figura 4 – Dispositivos de amostragem de coleta para partículas atmosféricas, de acordo com o diâmetro aerodinâmico. Ciclones $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ URG®



Fonte: Próprio autor.

4.3 AMOSTRAGEM NO MUSEU DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - UEL

O local de amostragem no Museu de Ciência e Tecnologia - UEL, está apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Local de amostragem no Museu de Ciência e Tecnologia UEL



Fonte: Próprio autor.

Amostragens atmosféricas semanais foram realizadas no período de fevereiro a setembro de 2021 no campus da UEL localizado na rodovia Celso Garcia Cid, PR-445, Km 380, Londrina – PR especificamente no pátio do Museu de Ciência e Tecnologia da UEL (-23.3242, -51.2087). Ciclones MP_{2,5} URG® com filtros de fibra de vidro Sartorius® de 47 mm, com vazão de 1002 L h⁻¹ foram empregados para amostragem de MP atmosférico de 2,5 µm. Para a fase gasosa, foram empregados cartuchos recheados com 1 g (3,5 mL) de Aberlite® XAD-4 em uma sessão única (35 mm comprimento x 11 mm d. i.) entre plugues de espuma de poliuretano com vazão de 120 L h⁻¹ (Figura 6). Um filtro de fibra de vidro Sartorius® de 47 mm e 1,5 µm de poro foi colocado na frente para a retenção de MP. Ciclones MP_{2,5} URG, cartuchos recheados com XAD-4 e o dispositivo de amostragem de MP por fracionamento, Sioutas, (Figura 7) foram empregados concomitante no período de setembro a novembro. Neste período, amostras de MP_{2,5} e cartuchos recheados com XAD-4 foram montados em duplicata e um cartucho foi analisado para *breakthrough*, colocado em série. O dispositivo Sioutas foi operado com filtros de quartzo de 25 mm Whatman® e de 37 mm PAL Life Sciences® e vazão de 540 L h⁻¹. Todos os amostradores foram posicionados na altura de 1,5 m, operados com bombas de diafragma por um período de 13 h, diariamente (06:00 aa 19:00 h), por 7 dias. O volume total de ar foi de 11,91 m³ para a fase gasosa e 49 m³ para o ciclone MP_{2,5} e o Sioutas.

Para o controle da vazão foram utilizadas válvulas de agulha ou orifícios críticos e as medidas de vazão foram feitas com rotâmetro (Figura 8).

Os filtros foram condicionados e pesados em sala de ambientação para determinação gravimétrica (Figura 9). Foi utilizado uma Micro balança analítica (Mettler Toledo AX26) com sensibilidade de 1 μg . Após a pesagem, os filtros foram embalados em papel alumínio e mantidos refrigerados ($<0^{\circ}\text{C}$) em sacos plásticos lacrados até a extração e análise. Para a extração, foram utilizados 2 mL de acetonitrila, assistida por ultrassom, para todas as amostras. As amostras foram filtradas e analisadas. Brancos analíticos e brancos de campo foram analisados para checagem de interferentes. Efeitos de matriz e de recuperação foram corrigidos pelo método, em curvas analíticas de combinação, por adições de padrão em amostras.

As análises foram realizadas pelo no laboratório LARP, por UHPLC-MS/MS no equipamento triploquadropolo 6470 LC/TQ (Agilent Technologies, EUA) empregando ionização por eletronebulização, com coluna Poroshell 120 EC C18 e aquisição por monitoramento de reações múltiplas (MRM) dinâmica. Para comparação analítica, as análises foram realizadas em simultâneo por injeção em GC-MS/MS, de acordo com a técnica cromatográfica. As condições de extração e análise cromatográfica permitiram a determinação de 105 agrotóxicos. Os LD para os agrotóxicos foram obtidos, de 0,006 – 0,012 e 0,15 – 0,30 ng m^{-3} , respectivamente para o MP e a fase gasosa.

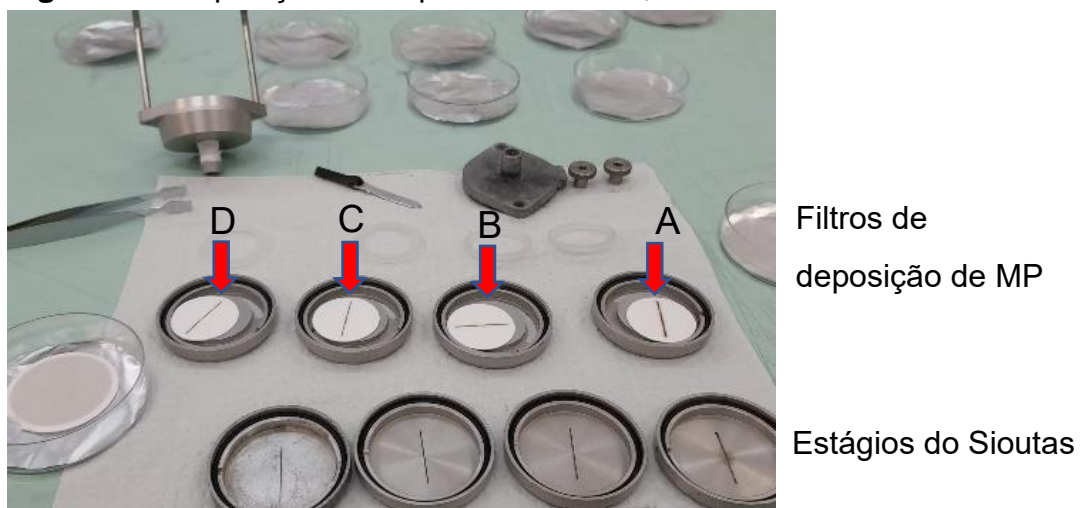
Dados meteorológicos foram obtidos para o período utilizando dados fornecidos pelo SIMEPAR IDR Clima-PR, para a estação de Londrina (Iapar – ID 23365116) incluindo temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$), precipitação (mm), velocidade do vento (km h^{-1}) e rajada (km h^{-1}).

Figura 6 – Amostrador da fase gasosa. Disposição do filtro de particulado total (entrada) e do cartucho recheado com XAD-4



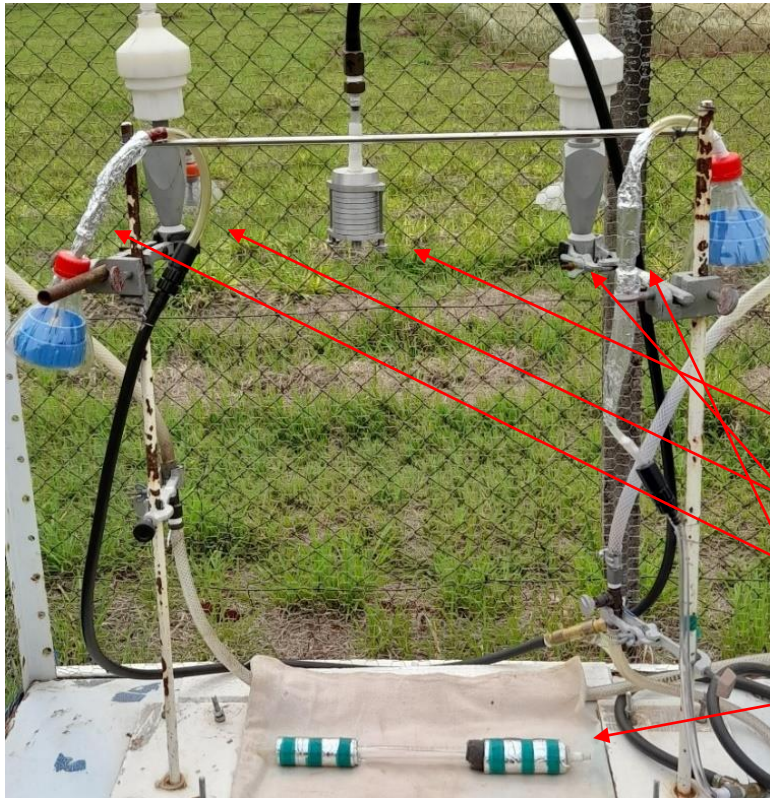
Fonte: Próprio autor.

Figura 7 – Disposição do dispositivo Sioutas, aberto. Troca dos filtros



Fonte: Próprio autor.

Figura 8 – Bancada de amostragem: Amostradores. Amostradores da fase gasosa (cartuchos XAD-4) recobertos com papel alumínio; Ciclones MP_{2,5} e ao centro, o dispositivo Sioutas. Sobre a bancada, rotômetro



Sioutas
Ciclones MP_{2,5}
Cartuchos XAD-4
recobertos
Rotômetro

Fonte: Próprio autor.

Figura 9 – Ambientação de filtros na dessecadora e balança ultra analítica para determinação gravimétrica



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da distribuição anual dos 10 ingredientes ativos de agrotóxico mais utilizados em Londrina de 2013 a 2018, obteve-se a relação dos agrotóxicos utilizados no período a saber: 2,4-D, acefato, atrazina, azoxistrobina/ciproconazol, beta-ciflutrina/imidacloprido, diquate, equivalente ácido de glifosato, éster metílico de óleo de soja, glifosato, imidacloprido, lambda cialotrina, mancozebe, paraquate, sal de potássio de glifosato, teflubenzurom e tiametoxam. As culturas que mais consumiram agrotóxicos foram soja, milho, trigo, feijão, arroz. A Tabela 5 apresenta a relação de agrotóxicos e as épocas de utilização no cultivo de grãos no Paraná (MASSI *et al.*, 2022).

A partir das previsões dos calendários agrônômicos para a região agrícola e do histórico de recordes no consumo de agrotóxicos no Brasil, apresentado na Tabela 5, foi possível realizar as três campanhas de amostragem dos agrotóxicos na atmosfera, na região de Londrina, norte do PR.

As amostras de 2017 realizadas na SAUEL, em Londrina, foram selecionadas por um estoque, de outra campanha anual. A região de amostragem é periurbana com proximidade a área rural, mas apresenta influências de veículos da rodovia PR – 445.

Em 2019, as amostragens foram selecionadas em Ibiporã, devido a cidade apresentar pequeno porte, em meio a região de agricultura intensa. O período foi escolhido, de acordo com o período de aplicação de agrotóxicos, para a soja na região (MASSI *et al.*, 2022).

A amostragem em 2021, foi anual e realizada no campus da UEL, em local descampado e região periurbana com contribuições sinérgicas.

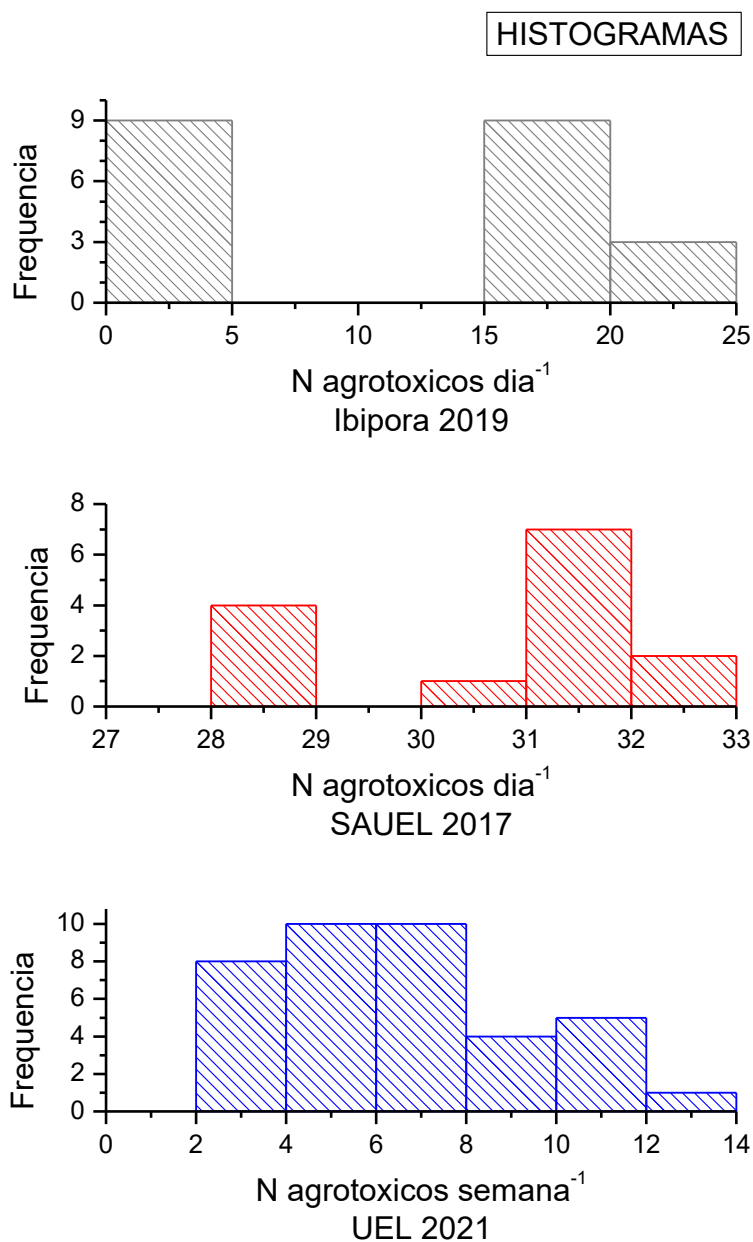
Tabela 5 – Principais agrotóxicos e épocas de utilização no cultivo de grãos (sucessão soja-milho)

| Época de utilização | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Glifosato | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | ■ | ■ | ■ | ■ |
| Haloxifope | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ |
| Cletodim | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ |
| Paraquate | | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Diurom | | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Clorantraniliprole | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | ■ | ■ | ■ | ■ |
| Teflubenzurom | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | ■ | ■ | ■ | ■ |
| Imidacloprid | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| B-ciflutrina | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Lambda-cialotrina | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Tiametoxan | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Acefato | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Picoxistrobina | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | ■ | ■ |
| Ciproconazol | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Azoxistrobina | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Benzovindiflupyr | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Mancozebe | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Fluxaproxade | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Piraclostrobina | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | ■ | ■ |
| Atrazina | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| 2,4-D dimetilamina | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Nicossulfurom | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Acetamiprid | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Bifentrina | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Flubendiamida | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | |
| Tebuconazol | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | |
| Trifloxistrobina | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | |
| Difenoconazol | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | |
| Propiconazol | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | |
| Tiofanato-metílico | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | |

Fonte: Adaptado de MASSI *et al.*, 2022.

A partir dos resultados, foi possível: observar tendências, fazer comparações com as previsões de aplicação; entre os locais e as datas de aplicação e com as variáveis meteorológicas. No Gráfico 1 estão apresentadas as distribuições dos agrotóxicos encontrados nas três campanhas (Ibiporã – 2019, Londrina SAUEL – 2017 e Londrina UEL – 2021) em histogramas, por número de agrotóxicos encontrados no período.

Gráfico 1 – Histogramas. Frequência (dia e semana), por quantidade de agrotóxicos encontrados no período. Distribuições dos agrotóxicos encontrados nas três campanhas (Ibiporã – 2019, Londrina SAUEL – 2017 e Londrina UEL – 2021)



Fonte: Próprio autor.

Em 2019, em Ibiporã, foram determinados até 25 agrotóxicos em três dias. Em outros 18 dias, em 9 foram encontrados até 20 agrotóxicos e em 9, até 5. Nesta campanha de amostragem, foram identificados 29 agrotóxicos em Ibiporã, em amostras de 24 h.

Na SAUEL em 2017, foram encontrados até 33 agrotóxicos em três dias, em sete e em quatro dias, foram encontrados 32 e 29 agrotóxicos, respectivamente. Nesta campanha, foram identificados 33 agrotóxicos no total, em amostras de 24 h.

Na UEL em 2021, as amostras foram semanais e foram analisados o MP fino sendo MP_{2,5} e MP fracionado e a fase gasosa. Foram obtidos 28, 17 e 3 agrotóxicos, respectivamente nas três classes, sendo determinados até 14 agrotóxicos por semana. Em 20 semanas, foram determinados de 4 a 8 agrotóxicos. Em 8, 5 e 4 semanas, foram encontrados até 4, 12 e 10 agrotóxicos, respectivamente. Na distribuição temporal de fevereiro a novembro, foram identificados 34 agrotóxicos, à partir das amostras semanais.

Foram identificados 87 agrotóxicos na atmosfera nas três campanhas. Metolacoloro, clomazone, clorantraniliprole, metomil e tebuconazol foram encontrados em 2019 e 2021. Atrazina, cresoxim-metil e permetrina foram encontrados em 2017 e 2019. Diazinon foi encontrado em 2017 e 2021.

Dentre os agrotóxicos, alguns foram identificados por apresentarem atividade cancerígena: 2,4-D, acefato, aldrin, atrazina, cis-clordano, cis-permetrina, cresoxim-metil, diazinon, dieldrin, epoxiconazol, hexitiazoxi, iprodiona, lindano, malation, metolacoloro, metoxiclor, molinato, paration, paration-metil, penoxulam, , picoxistrobina, tebuconazol, tebufenpirade e trans-clordano. Outros problemas na saúde podem ser encontrados, de acordo com a classificação toxicológica de cada agrotóxico (EU PESTICIDES DATABASE, 2022).

Um estudo chave pode ser feito, comparando os agrotóxicos listados neste trabalho, e os encontrados na atmosfera, tanto na fase particulada, quanto na fase gasosa, encontrados em trabalhos publicados no Brasil. A comparação está apresentada na Tabela 6. Raras são as pesquisas, feitas em locais selecionados e distintos.

Tabela 6 – Trabalhos publicados com agrotóxicos detectados na atmosfera no Brasil

| Local (Data) | Agrotóxicos detectados na atmosfera | Ref. |
|---|--|---|
| São Paulo e Piracicaba – SP 2007 | Eptaclor; Heptaclor-epóxido; Ethion; Endosulfan; Bifentrina; Permetrina I e II; λ -cialothrina; Demeton-o; Malation; Diazinon; Endrin aldeído; Tebuconazole; 4,4-DDE | YERA <i>et al.</i> , 2020 |
| Montanha tropical e subtropical BR. 2007 - 08 | Endosulf.; Clorpirifós; HCHs; DDTs; Dieldrin; Heptaclor-epóxido | MEIRE <i>et al.</i> , 2012 |
| Lucas do Rio Verde – MT 2008 - 09 | Atrazina; Endosulfan | DOS SANTOS, L. G. <i>et al.</i> , 2011 |
| Ilha da Maré, Itaparica e Base Naval. Salvador – BA 2010 | Azoxistrobina; Bifentrina; Carbofuran; Clorpirifós; Demeton-O; Diazinon; Disulfoton; Ethion; Fention; Malation; Paration; Permetrina | NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017 |
| Salvador – BA 2010 | 44-DDE; 44'-DDD; 44'-DDT; Aldrin; Azoxistrobina; Bifentrina; Demeton-O; Diazinon; Difenconazole; Disulfoton; Clorpirifós; Endrin; Endrin aldeído; Ethion; Fenthion; λ -cialotrina; Malation; Paration; Permethrin; Tebuconazole; α -endosulfan; α -HCH; β -endosulfan; δ -HCH; γ -HCH | NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b |
| São Paulo – SP. Ponto urbano. 2010 - 15 | PCDD; PCDF; dl-PCB; HCB; Lindano; Dieldrin; Clordano; α -HCH; γ -HCH; Heptaclor; Heptaclor- epóxido; Hexaclorobenzeno; Endosulf.; DDTs | TOMINAGA <i>et al.</i> , 2016 |
| Região Sul e Sudeste BR 2012 | HCB; α -HCH; α -endosulf.; β -endosulf.; Endosulf. sulfato; Endrin; P,p-DDT | MEIRE <i>et al.</i> , 2016 |
| Parques Nacionais: Itatiaia e Serra dos Órgãos 2013 - 15 | Clordano; Heptaclor; Drin; Metoxiclor; Mirex; HCB; HCH; DDT; Endosulfan; Clorpirifós; Cipermetrina; Permetrina | GUIDA, Y DE S <i>et al.</i> , 2018. |
| Arapongas – PR 2017 | Atrazina; Clorpirifós; Trifluralina | DIAS, M. A. <i>et al.</i> , 2021 |
| Londrina – PR SAUEL 2017 | Aldrin; α -BHC; α -endosulfan; Atrazina; β -BHC; Cis Clordano; δ -BHC; Diazinon; Dieldrin; Dimataclor; Disulfoton; Diuron; Endosulfan sulfato; Endrin aldeído; Heptacloro; Heptacloro epoxido; Cresoxim-metil; λ -cialotrin; Lindano; Malation; Metoxiclor; Molinato; Paration; Paration metil; Permatrina I; Permatrina II; Pp-DDE; Pp-DDT; Sulfotep; Trans Clordano | Este trabalho |

“continua”

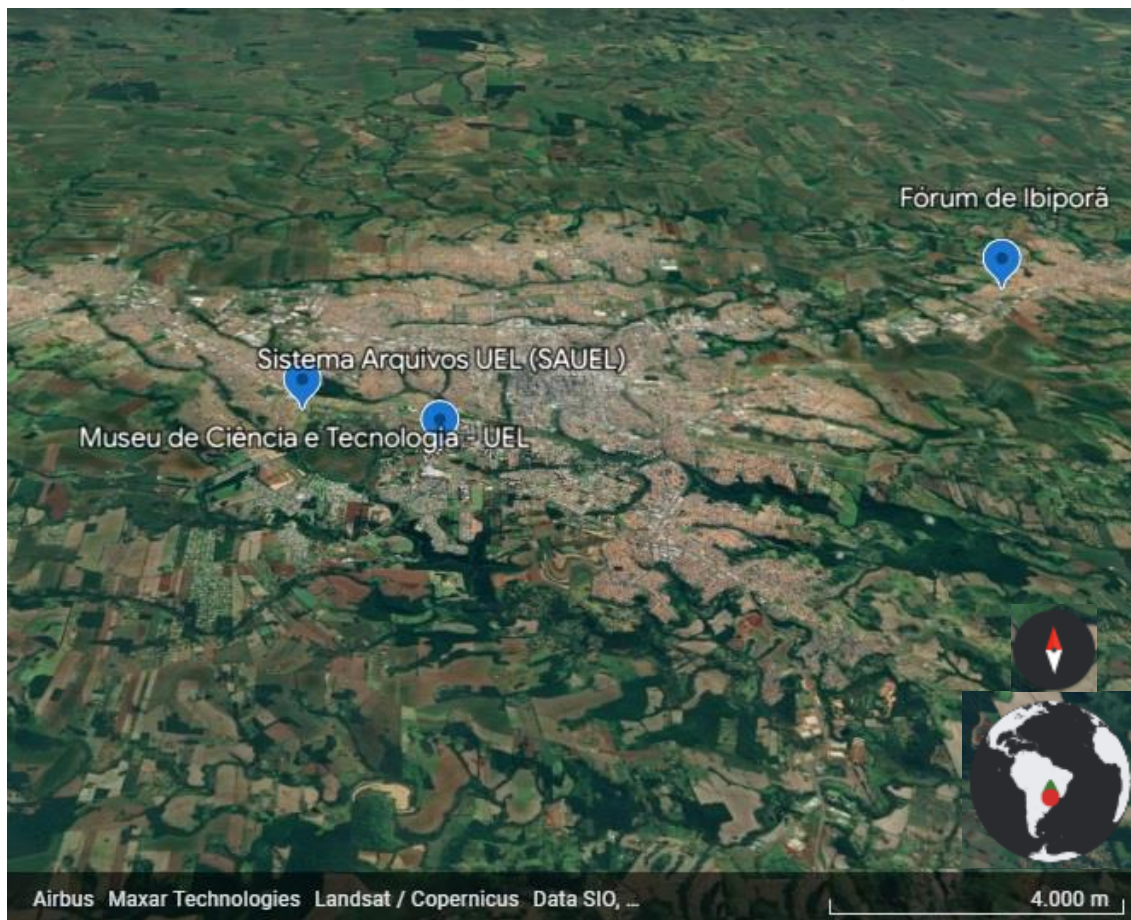
| Local (Data) | Agrotóxicos detectados na atmosfera | Ref. |
|------------------------------------|--|--|
| São Paulo – SP 2018 | Atrazina; Heptaclor; Malation; Heptaclor epóxido; α -endosulfan; Cresoxim-metil; Ethion; β -ndosulfan; λ -cialotrina; Permetrina I e II | YERA; VASCONCELLOS, 2021 |
| Ibiporã (Londrina) – PR 2019 | Atrazina; Azametifós; Benfuracarbe; Clomazone; Clorantraniliprole; Cresoxim-metil; Cis-permetrina; Dicrotofós; Dimoxistrobina; Espinosade D; Etiofencarbe; Fenamidona; Fenpiroximato-(E); Furatiocarbe; Hexitiazoxi; Indoxacarbe; Iprodiona; Mefosfolam; Metolacloro; Metomil; Pencicuron; Penoxsulam; Picoxistrobina; Pirazofós; Pirimifós-etílico | MASSI <i>et al.</i> , 2022 Este trabalho |
| Londrina – PR MUSEU UEL 2021 | Acefato; Alacloro; Azoxistrobina; Bentazona; Buprofezina; Carbendazim; Ciproconazol; Clomazona; Clorantraniliprole; Clorimurorim; Clorpirifós; Diazinona; Difenconazol; Diflubenzurom; Epoxiconazol; Etefom; Etoprofós; Fempropimorfe; Flutriafol; Imazamox; Imidacloprido; Metalaxil; Metolacloro; Metomil; Ometoato; Piraclostrobina; Pirimetanil; Pirimicarbe; Pirimifós etílico; Profenofós; Propiconazol; Propoxur; Tebuconazol; Tetraconazol; Trifloxistrobina | Este trabalho |

Fonte: Próprio autor.

Propriedades físico-químicas dos resíduos de agrotóxicos encontrados tanto em Ibiporã, quanto em Londrina são apresentadas no ANEXO B. Pressão de vapor, solubilidade e o índice de partição ente solventes água/orgânico, K_{ow} , estão apresentados para cada agrotóxico, de acordo com o número CAS. As classificações dos agrotóxicos em classe e grupo químico, compõem o anexo B.

Os três pontos, onde foram realizadas as amostragens atmosféricas de agrotóxicos na região de Londrina estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Locais de amostragem nas três campanhas na região de Londrina



Fonte: Google Earth, 2023.

Na Figura 10 a região é apresentada, onde os limites da área agrícola fazem fronteira com a área urbana de Londrina e abrangem a cidade de Ibiporã.

5.1 SAUEL – LONDRINA

A concentração em massa média e máxima do MP fino foram de 2,1 e 4,4 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Durante o período de maio 2017 a julho de 2018 a variabilidade das partículas $\text{MP}_{2,5}$ apresentou média total de 35,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ (DOS SANTOS *et al.*, 2020).

Foram analisadas 14 amostras sendo obtidos 33 agrotóxicos. Foram registradas 407 ocorrências de agrotóxicos no $\text{MP}_{2,5}$. Todos os resultados encontrados foram classificados em *boxplot* e estão apresentados no Gráfico 2. As concentrações individuais chegaram até 1,09 ng m^{-3} . O somatório das concentrações de agrotóxicos por dia chegou até $\sum_{\text{Dia}} 2,8 \text{ ng m}^{-3}$. Em todas as

amostras, foram encontrados pelo menos 17 agrotóxicos e em 70% foram encontrados 30 agrotóxicos. A maioria foi utilizada como inseticida e acaricida sendo cresoxim-metil um fungicida e molinato, diuron, dimataclor e atrazina são herbicidas.

Seis agrotóxicos foram elencados em concentração mais alta do que os demais: lindano; delta BHC; sulfotep; malation; paration metil e aldrin. O máximo e a média obtida foram, respectivamente: 1086 e 309; 936 e 251; 452 e 201; 417 e 198; 510 e 103; 189 e 81 pg m^{-3} . Eldrin aldeído; permetrina I e II apresentaram concentrações máximas de 112; 156 e 143 pg m^{-3} , respectivamente, e as concentrações médias obtidas foram 44; 30 e 30 pg m^{-3} , respectivamente. Além desses, outros 24 agrotóxicos (diuron, molinato, alfa BHC, diazinon, atrazina, disulfoton, beta bhc, heptacloro, dimataclor, fenitrotio, paration, heptacloro epoxido, cis clordano, trans clordano, alfa endosulfan, pp, DDE, dieldrin, cresoxim-metil, mp, DDD, pp, DDT, endosulfan sulfato, lambda cialotrina, metoxiclor, endrin cetona) foram quantificados com concentrações em torno de 15 pg m^{-3} . Paration e atrazina apareceram com 412 e 118 pg m^{-3} , respectivamente.

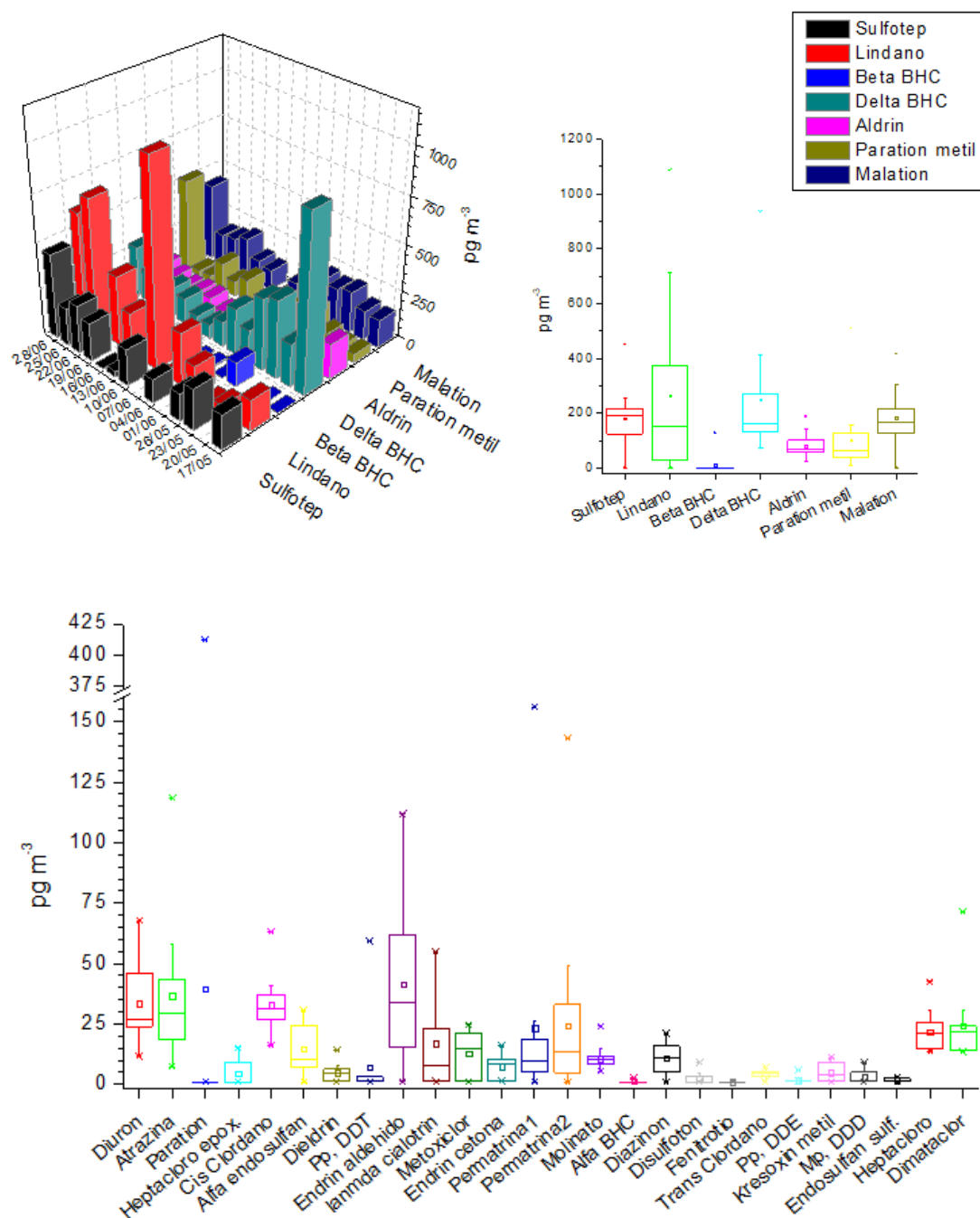
No Gráfico 2, no gráfico boxplot, podem ser observados discrepâncias, fora dos traços superior e inferior, onde são limites. Dentro dos quadrados estão valores entre o 1º quartil e o 3º e a mediana pelo traço interno. Devido a escala, as concentrações mais baixas ficaram identificadas como traços, apesar da alta frequência de detecção.

Permetrina e malation já foram determinados no MP (2,5 – 10) μm , nos trabalhos de NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017; YERA *et al.*, 2020 e YERA; VASCONCELLOS, 2021. As concentrações variaram em função da data e do local. Permetrina I e II foram encontradas na faixa de até 400 e até 945 pg m^{-3} , respectivamente, em trabalhos realizados em São Paulo (YERA; VASCONCELLOS, 2021) e Salvador (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017). Os resultados obtidos neste trabalho se assemelham com resultados de Piracicaba (YERA *et al.*, 2020) com concentrações de agrotóxicos em até 100 pg m^{-3} . Malation foi encontrado em concentração até dez vezes mais alta neste trabalho, do que em comparação com os trabalhos citados. A atrazina foi encontrada por Yera; Vasconcellos, 2021, no entanto em faixa mais alta (até 163 pg m^{-3}) que em Londrina, em comparação com a mediana 37 e o desvio 27

pg m⁻³. As permetrinas foram encontradas na faixa de até 400 e até 945 pg m⁻³, respectivamente em São Paulo e em Salvador (YERA; VASCONCELLOS, 2021; NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017). Disulfoton, diazinon e cresoxim-metil já foram encontrados em São Paulo e na Bahia (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017; NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b; YERA *et al.*, 2020).

Em comparação com Guida *et al.*, (2018), em análises do *Global Atmospheric Passive Sampling Program* nos parques nacionais Serra dos órgãos e Itatiaia no RJ, um grupo de agrotóxicos apresentou semelhança. Alfa BHC; cis clordano; endosulfan sulfato; heptacloro; metoxiclor; permetrina e DDT foram determinados, apesar da faixa de concentração mais alta na unidade de conservação.

Gráfico 2 – Gráfico em boxplot com concentrações de agrotóxicos encontrados na atmosfera (pg m^{-3}). 14 amostras $\text{MP}_{2,5}$ de 24 h foram coletadas, entre 17/05 e 28/06 de 2017, no pátio de edificação da SAUEL, Universidade Estadual de Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Especificamente no Brasil, a ANVISA regulamenta o uso de ingredientes ativos de agrotóxicos. Entre os banidos, encontram-se aldrin, BHC, carbofurano, DDT, endosulfan, lindano, metamidofos, paration, parationa metilica, pentaclorofenol. Por outro lado, a ANVISA autoriza o uso de

ingredientes ativos com classificação toxicológica. A atrazina, o diuron e o malation, encontrados na atmosfera, são de uso regular e estão em grande consumo. A ANVISA os classifica como medianamente tóxicos. Assim como, 2,4-D; acefato; clorpirifós; diazinona; glifosato; mancozebe e metomil, atualmente em grande uso, conforme a ANVISA, no entanto não analisados neste trabalho (INCA. AGROTÓXICO, 2022).

5.1.2 Avaliação De Risco A Saúde Humana

A avaliação de risco calculada usando o *hazard quotient*, quociente de perigo (HQ), como um descritor do risco não identificou risco pela exposição. O HQ revela o quão próximo o DIE está de valores admissíveis (para pessoal trabalhador da área). Um valor de HQ maior que 1 indica risco para a saúde humana, mas apenas decimais foram encontrados. Os limites de exposição utilizados no cálculo $(\text{mg/kg/dia})^{-1}$ são maiores, comparando-os as faixas de concentração dissipadas no ambiente atmosférico e dessa forma, valores acima de 1 ficaram longe de serem encontrados. Os DIE calculados para as concentrações médias e máximas obtidas em Londrina em 2017 estão apresentados na Tabela 7 e os cálculos de HQ com valores de IDA (Ingestão Diária Aceitável) (HBRV) estão na Tabela 8.

Para os cálculos de risco de câncer nas amostras coletadas no pátio da SAUEL, conforme os cálculos apresentados na Tabela 7; os resultados não ultrapassaram o risco de câncer de compostos confirmados com classificação cancerígeno, daqueles maior que $1,0 \cdot 10^{-6}$. De acordo com a faixa de concentração encontrada (pg m^{-3}). Nos resultados para a somatória diária dos agrotóxicos para os recém-nascidos, para as crianças e para os adultos; todos os valores encontrados foram na exponencial de 10^{-8} . Os valores encontrados ficaram no limite do recomendado, dentro do risco.

Tabela 7 – Concentração máxima e média (C) (mg m^{-3}) de agrotóxicos em amostras de $\text{MP}_{2,5}$ SAUEL – Londrina, 2017 e *Daily Inhalation Exposure* (DIE) ($\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$) e Risco de Câncer (RC). Cálculos para recém nascidos (RN), crianças e adultos de $\text{MP}_{2,5}$ SAUEL – Londrina, 2017

| Agrotóxicos | C (mg m^{-3}) | | DIE (Inalação Diária) | | | | | | RC | | | | | |
|--------------------|--------------------------|----------|-----------------------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|
| | | | RN | | Crianças | | Adultos | | RN | | Crianças | | Adultos | |
| | med | max | med | max | med | max | med | max | med | max | med | max | med | max |
| Aldrin | 8,1E-08 | 1,89E-07 | 6,5E-08 | 1,5E-07 | 5,4E-08 | 1,3E-07 | 2,3E-08 | 5,4E-08 | 6,5E-09 | 1,5E-08 | 5,4E-09 | 1,3E-08 | 2,3E-09 | 5,4E-09 |
| Alfa BHC | 2,82E-09 | 2,82E-09 | 2,3E-09 | 2,3E-09 | 1,9E-09 | 1,9E-09 | 8,1E-10 | 8,1E-10 | 2,3E-10 | 2,3E-10 | 1,9E-10 | 1,9E-10 | 8,1E-11 | 8,1E-11 |
| Alfa endosulfan | 1,86E-08 | 3,07E-08 | 1,5E-08 | 2,5E-08 | 1,2E-08 | 2,0E-08 | 5,3E-09 | 8,8E-09 | 1,5E-09 | 2,5E-09 | 1,2E-09 | 2,0E-09 | 5,3E-10 | 8,8E-10 |
| Atrazina | 3,67E-08 | 1,18E-07 | 2,9E-08 | 9,5E-08 | 2,4E-08 | 7,9E-08 | 1,0E-08 | 3,4E-08 | 2,9E-09 | 9,5E-09 | 2,4E-09 | 7,9E-09 | 1,0E-09 | 3,4E-09 |
| Beta BHC | 6,93E-08 | 1,28E-07 | 5,5E-08 | 1,0E-07 | 4,6E-08 | 8,6E-08 | 2,0E-08 | 3,7E-08 | 5,5E-09 | 1,0E-08 | 4,6E-09 | 8,6E-09 | 2,0E-09 | 3,7E-09 |
| Cis clordano | 3,28E-08 | 6,3E-08 | 2,6E-08 | 5,0E-08 | 2,2E-08 | 4,2E-08 | 9,4E-09 | 1,8E-08 | 2,6E-09 | 5,0E-09 | 2,2E-09 | 4,2E-09 | 9,4E-10 | 1,8E-09 |
| Delta BHC | 2,51E-07 | 9,36E-07 | 2,0E-07 | 7,5E-07 | 1,7E-07 | 6,2E-07 | 7,3E-08 | 2,7E-07 | 2,0E-08 | 7,5E-08 | 1,7E-08 | 6,2E-08 | 7,3E-09 | 2,7E-08 |
| Diazinon | 1,29E-08 | 2,1E-08 | 1,0E-08 | 1,7E-08 | 8,6E-09 | 1,4E-08 | 3,7E-09 | 6,0E-09 | 1,0E-09 | 1,7E-09 | 8,6E-10 | 1,4E-09 | 3,7E-10 | 6,0E-10 |
| Dieldrin | 6,46E-09 | 1,43E-08 | 5,2E-09 | 1,1E-08 | 4,3E-09 | 9,5E-09 | 1,8E-09 | 4,1E-09 | 5,2E-10 | 1,1E-09 | 4,3E-10 | 9,5E-10 | 1,8E-10 | 4,1E-10 |
| Dimataclor | 2,43E-08 | 7,14E-08 | 1,9E-08 | 5,7E-08 | 1,6E-08 | 4,8E-08 | 6,9E-09 | 2,0E-08 | 1,9E-09 | 5,7E-09 | 1,6E-09 | 4,8E-09 | 6,9E-10 | 2,0E-09 |
| Disulfoton | 4,74E-09 | 9,05E-09 | 3,8E-09 | 7,2E-09 | 3,2E-09 | 6,0E-09 | 1,4E-09 | 2,6E-09 | 3,8E-10 | 7,2E-10 | 3,2E-10 | 6,0E-10 | 1,4E-10 | 2,6E-10 |
| Diuron | 3,34E-08 | 6,78E-08 | 2,7E-08 | 5,4E-08 | 2,2E-08 | 4,5E-08 | 9,6E-09 | 1,9E-08 | 2,7E-09 | 5,4E-09 | 2,2E-09 | 4,5E-09 | 9,6E-10 | 1,9E-09 |
| Endosulfan sulfato | 2,71E-09 | 3,13E-09 | 2,2E-09 | 2,5E-09 | 1,8E-09 | 2,1E-09 | 7,7E-10 | 8,9E-10 | 2,2E-10 | 2,5E-10 | 1,8E-10 | 2,1E-10 | 7,7E-11 | 8,9E-11 |
| Endrin aldehído | 4,45E-08 | 1,12E-07 | 3,6E-08 | 8,9E-08 | 3,0E-08 | 7,5E-08 | 1,3E-08 | 3,2E-08 | 3,6E-09 | 8,9E-09 | 3,0E-09 | 7,5E-09 | 1,3E-09 | 3,2E-09 |
| Endrin cetona | 1,16E-08 | 1,6E-08 | 9,3E-09 | 1,3E-08 | 7,8E-09 | 1,1E-08 | 3,3E-09 | 4,6E-09 | 9,3E-10 | 1,3E-09 | 7,8E-10 | 1,1E-09 | 3,3E-10 | 4,6E-10 |
| Heptacloro | 2,19E-08 | 4,25E-08 | 1,7E-08 | 3,4E-08 | 1,5E-08 | 2,8E-08 | 6,2E-09 | 1,2E-08 | 1,7E-09 | 3,4E-09 | 1,5E-09 | 2,8E-09 | 6,2E-10 | 1,2E-09 |
| Heptacloro epóxido | 8,99E-09 | 1,51E-08 | 7,2E-09 | 1,2E-08 | 6,0E-09 | 1,0E-08 | 2,6E-09 | 4,3E-09 | 7,2E-10 | 1,2E-09 | 6,0E-10 | 1,0E-09 | 2,6E-10 | 4,3E-10 |
| Kresoxin metil | 6,48E-09 | 1,11E-08 | 5,2E-09 | 8,9E-09 | 4,3E-09 | 7,4E-09 | 1,9E-09 | 3,2E-09 | 5,2E-10 | 8,9E-10 | 4,3E-10 | 7,4E-10 | 1,9E-10 | 3,2E-10 |
| lanmda cialotrin | 2,74E-08 | 5,5E-08 | 2,2E-08 | 4,4E-08 | 1,8E-08 | 3,7E-08 | 7,8E-09 | 1,6E-08 | 2,2E-09 | 4,4E-09 | 1,8E-09 | 3,7E-09 | 7,8E-10 | 1,6E-09 |
| Lindano | 3,09E-07 | 1,09E-06 | 2,5E-07 | 8,7E-07 | 2,1E-07 | 7,2E-07 | 8,8E-08 | 3,1E-07 | 2,5E-08 | 8,7E-08 | 2,1E-08 | 7,2E-08 | 8,8E-09 | 3,1E-08 |

"continua"

| Agrotóxicos | C (mg m ⁻³) | | DIE (Inalação Diária) | | | | | | RC | | | | | |
|----------------|-------------------------|----------|-----------------------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|
| | | | RN | | Crianças | | Adultos | | RN | | Crianças | | Adultos | |
| | med | max | med | max | med | max | med | max | med | max | med | max | med | max |
| Malation | 1,98E-07 | 4,17E-07 | 1,6E-07 | 3,3E-07 | 1,3E-07 | 2,8E-07 | 5,7E-08 | 1,2E-07 | 1,6E-08 | 3,3E-08 | 1,3E-08 | 2,8E-08 | 5,7E-09 | 1,2E-08 |
| Metoxiclor | 1,86E-08 | 2,49E-08 | 1,5E-08 | 2,0E-08 | 1,2E-08 | 1,7E-08 | 5,3E-09 | 7,1E-09 | 1,5E-09 | 2,0E-09 | 1,2E-09 | 1,7E-09 | 5,3E-10 | 7,1E-10 |
| Molinato | 1,08E-08 | 2,41E-08 | 8,6E-09 | 1,9E-08 | 7,2E-09 | 1,6E-08 | 3,1E-09 | 6,9E-09 | 8,6E-10 | 1,9E-09 | 7,2E-10 | 1,6E-09 | 3,1E-10 | 6,9E-10 |
| Mp, DDD | 6,98E-09 | 9,02E-09 | 5,6E-09 | 7,2E-09 | 4,7E-09 | 6,0E-09 | 2,0E-09 | 2,6E-09 | 5,6E-10 | 7,2E-10 | 4,7E-10 | 6,0E-10 | 2,0E-10 | 2,6E-10 |
| Paration | 2,13E-07 | 4,12E-07 | 1,7E-07 | 3,3E-07 | 1,4E-07 | 2,7E-07 | 6,1E-08 | 1,2E-07 | 1,7E-08 | 3,3E-08 | 1,4E-08 | 2,7E-08 | 6,1E-09 | 1,2E-08 |
| Paration metil | 1,03E-07 | 5,1E-07 | 8,3E-08 | 4,1E-07 | 6,9E-08 | 3,4E-07 | 3,0E-08 | 1,5E-07 | 8,3E-09 | 4,1E-08 | 6,9E-09 | 3,4E-08 | 3,0E-09 | 1,5E-08 |
| Permatrina1 | 3E-08 | 1,56E-07 | 2,4E-08 | 1,2E-07 | 2,0E-08 | 1,0E-07 | 8,6E-09 | 4,5E-08 | 2,4E-09 | 1,2E-08 | 2,0E-09 | 1,0E-08 | 8,6E-10 | 4,5E-09 |
| Permatrina2 | 3,08E-08 | 1,43E-07 | 2,5E-08 | 1,1E-07 | 2,1E-08 | 9,6E-08 | 8,8E-09 | 4,1E-08 | 2,5E-09 | 1,1E-08 | 2,1E-09 | 9,6E-09 | 8,8E-10 | 4,1E-09 |
| Pp, DDE | 3,89E-09 | 5,59E-09 | 3,1E-09 | 4,5E-09 | 2,6E-09 | 3,7E-09 | 1,1E-09 | 1,6E-09 | 3,1E-10 | 4,5E-10 | 2,6E-10 | 3,7E-10 | 1,1E-10 | 1,6E-10 |
| Pp, DDT | 1,65E-08 | 5,91E-08 | 1,3E-08 | 4,7E-08 | 1,1E-08 | 3,9E-08 | 4,7E-09 | 1,7E-08 | 1,3E-09 | 4,7E-09 | 1,1E-09 | 3,9E-09 | 4,7E-10 | 1,7E-09 |
| Sulfotep | 2,01E-07 | 4,52E-07 | 1,6E-07 | 3,6E-07 | 1,3E-07 | 3,0E-07 | 5,7E-08 | 1,3E-07 | 1,6E-08 | 3,6E-08 | 1,3E-08 | 3,0E-08 | 5,7E-09 | 1,3E-08 |
| Trans clordano | 5,21E-09 | 7,42E-09 | 4,2E-09 | 5,9E-09 | 3,5E-09 | 4,9E-09 | 1,5E-09 | 2,1E-09 | 4,2E-10 | 5,9E-10 | 3,5E-10 | 4,9E-10 | 1,5E-10 | 2,1E-10 |

Fonte: Adaptado de US - EPA. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment; <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm>.

Tabela 8 – Ingestão Diária Aceitável (IDA) (mg/kg/dia)⁻¹ e Quociente de Risco (HQ) (mg/kg/dia)⁻¹. Cálculos para recém nascidos (RN), crianças e adultos de MP_{2,5} SAUEL – Londrina, 2017

| Agrotóxicos | IDA | HQ | | | | | |
|-----------------|--------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|
| | | RN | | Crianças | | Adultos | |
| | | med | max | med | max | med | max |
| Aldrin | 0,0001 | 6,5E-04 | 1,5E-03 | 5,4E-04 | 1,3E-03 | 2,3E-04 | 5,4E-04 |
| Atrazina | 0,02 | 1,5E-06 | 4,7E-06 | 1,2E-06 | 3,9E-06 | 5,2E-07 | 1,7E-06 |
| Cis Clordano | 0,0005 | 5,2E-05 | 1,0E-04 | 4,4E-05 | 8,4E-05 | 1,9E-05 | 3,6E-05 |
| Diazinon | 0,0002 | 4,1E-05 | 8,4E-05 | 3,4E-05 | 7,0E-05 | 1,5E-05 | 3,0E-05 |
| Dieldrin | 0,0001 | 3,3E-05 | 1,1E-04 | 2,8E-05 | 9,5E-05 | 1,2E-05 | 4,1E-05 |
| Dimataclor | 0,1 | 1,9E-07 | 5,7E-07 | 1,6E-07 | 4,8E-07 | 6,9E-08 | 2,0E-07 |
| Disulfoton | 0,0003 | 3,6E-06 | 2,4E-05 | 3,0E-06 | 2,0E-05 | 1,3E-06 | 8,6E-06 |
| Diuron | 0,003 | 8,9E-06 | 1,8E-05 | 7,4E-06 | 1,5E-05 | 3,2E-06 | 6,5E-06 |
| Endrin aldehído | 0,0002 | 8,2E-05 | 2,7E-04 | 2,3E-09 | 6,3E-09 | 4,4E-10 | 1,1E-09 |
| Heptacloro | 0,0001 | 1,7E-04 | 3,4E-04 | 1,5E-04 | 2,8E-04 | 6,2E-05 | 1,2E-04 |
| Kresoxin metil | 0,4 | 6,5E-09 | 2,2E-08 | 5,4E-09 | 1,9E-08 | 2,3E-09 | 7,9E-09 |
| λ-cialotrina | 0,0025 | 3,8E-06 | 1,8E-05 | 3,1E-06 | 1,5E-05 | 1,3E-06 | 6,3E-06 |
| Lindano | 0,003 | 7,1E-05 | 2,9E-04 | 5,9E-05 | 2,4E-04 | 2,5E-05 | 1,0E-04 |
| Malation | 0,03 | 4,9E-06 | 1,1E-05 | 4,1E-06 | 9,3E-06 | 1,8E-06 | 4,0E-06 |
| Metoxiclor | 0,1 | 8,5E-08 | 2,0E-07 | 7,1E-08 | 1,7E-07 | 3,0E-08 | 7,1E-08 |
| Molinato | 0,008 | 1,1E-06 | 2,4E-06 | 9,0E-07 | 2,0E-06 | 3,8E-07 | 8,6E-07 |
| Paration | 0,0006 | 4,1E-05 | 5,5E-04 | 3,4E-05 | 4,6E-04 | 1,4E-05 | 2,0E-04 |
| Paration metil | 0,003 | 2,8E-05 | 1,4E-04 | 2,3E-05 | 1,1E-04 | 9,8E-06 | 4,9E-05 |
| Permatrina1 | 0,05 | 3,4E-07 | 2,5E-06 | 2,9E-07 | 2,1E-06 | 1,2E-07 | 8,9E-07 |
| Permatrina2 | 0,0016 | 1,2E-05 | 7,2E-05 | 1,0E-05 | 6,0E-05 | 4,3E-06 | 2,6E-05 |
| Sulfotep | 0,001 | 1,1E-04 | 3,6E-04 | 9,6E-05 | 3,0E-04 | 4,1E-05 | 1,3E-04 |
| Trans Clordano | 0,0005 | 7,1E-06 | 1,2E-05 | 6,0E-06 | 9,9E-06 | 2,6E-06 | 4,2E-06 |

Fonte: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm>.

A comparação dos achados com outros estudos confirma que outros casos de câncer já foram atribuídos no Brasil e indicam a incidência de câncer na fase particulada, nas atmosferas de São Paulo, Piracicaba (YERA *et al.*, 2020; YERA; VASCONCELLOS, 2021) e Salvador (NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2017). A concentração de agrotóxicos foi determinada e os quocientes de risco e risco de câncer causado pela inalação desses compostos foram calculados. Da mesma forma, foi feito na fase gasosa para atrazina, chlorpirifoz e trifluralin, em Arapongas, por DIAS *et al.*, 2021. O aumento da incidência e a ativação neste tipo de estudo, corrobora com esses achados anteriores.

5.2 FÓRUM – IBIPORÃ

Foram analisadas 45 amostras, coletadas entre os dias 11 e 23 de setembro e 18 e 24 de novembro de 2019, no Fórum de Justiça de Ibiporã/PR. A Tabela 9 apresenta a frequência de ocorrência dos agrotóxicos nas amostras de MP fino. Dos resultados obtidos por GC-MS/MS, identificou-se e setembro de 2019 a presença de permetrina e picoxistrobina no MP_{2,5}. A análise por UHPLC-MS/MS identificou 28 compostos no MP fino.

Tabela 9 – Frequência dos agrotóxicos identificados no MP_{1,0} e MP_{2,5}, faixa de concentração, LD e LQ (pg m⁻³). Amostragem realizada nos meses de setembro e novembro, 2019. Ibiporã/PR

| Agrotóxico | LD (pg m ⁻³) | LQ (pg m ⁻³) | Faixa de concentração (pg m ⁻³) | *MP ₁ | *MP _{2,5} | *Set. | *Nov. | Total |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| Atrazina | 7 | 21 | <LQ – 75 | 12 | 13 | 12 | 13 | 25 |
| Azametifós | 7 | 21 | <LQ | 1 | 3 | 3 | 1 | 4 |
| Benfuracarbe | 25 | 83 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Cis-permetrina | 250 | 832 | <LQ – 988 | 2 | 1 | 3 | - | 3 |
| Clomazone | 12 | 42 | <LQ – 49 | 1 | 2 | 3 | | 3 |
| Clorantraniliprole | 25 | 83 | <LQ | 2 | 9 | 8 | 3 | 11 |
| Cresoxim-metil | 7 | 21 | <LQ – 25 | 3 | 10 | 9 | 4 | 13 |
| Dicrotofós | 7 | 21 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Dimoxistrobina | 7 | 21 | <LQ | 3 | 5 | 5 | 3 | 8 |
| Espinosade D | 7 | 21 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Etiofencarbe | 7 | 21 | <LQ | 1 | 5 | 5 | 1 | 6 |
| Fenamidona | 7 | 21 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Fenpiroximato E | 7 | 21 | <LQ | 4 | 9 | 9 | 4 | 13 |
| Furatiocarbe | 7 | 21 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Hexitriazoxi | 7 | 21 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Indoxacarbe | 12 | 42 | <LQ | 3 | 7 | 7 | 3 | 10 |
| Iprodiona | 12 | 42 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Mefosfolam | 7 | 21 | <LQ | 3 | 8 | 8 | 3 | 11 |
| Metolaclo | 7 | 21 | <LQ – 59 | 3 | 2 | - | 5 | 5 |
| Metomil | 7 | 21 | <LQ | 1 | 0 | - | 1 | 1 |
| Pencicuron | 7 | 21 | <LQ | 3 | 6 | 6 | 3 | 9 |
| Penoxulam | 12 | 42 | <LQ | 0 | 1 | 1 | - | 1 |
| Picoxistrobina | 7 | 21 | <LQ – 205 | 5 | 9 | 11 | 3 | 14 |
| Pirazofós | 7 | 21 | <LQ | 3 | 1 | 4 | 3 | 7 |
| Pirimifós-etílico | 7 | 21 | <LQ | 3 | 9 | 9 | 3 | 12 |
| Quizalofop-P-etílico | 7 | 21 | <LQ | 3 | 5 | 5 | 3 | 8 |
| Tebuconazol | 12 | 42 | <LQ | 0 | 1 | 1 | | 1 |
| Tebufenpirade | 250 | 832 | <LQ | 3 | 8 | 8 | 3 | 11 |

*Frequência; total de 21 dias analisados (MP_{1,0} e MP_{2,5}) entre 11 e 23 de setembro e 18 e 24 de novembro de 2019; <LQ concentração menor que o limite de quantificação do método. Análise por UHPLC-MS/MS.

Fonte: Próprio autor.

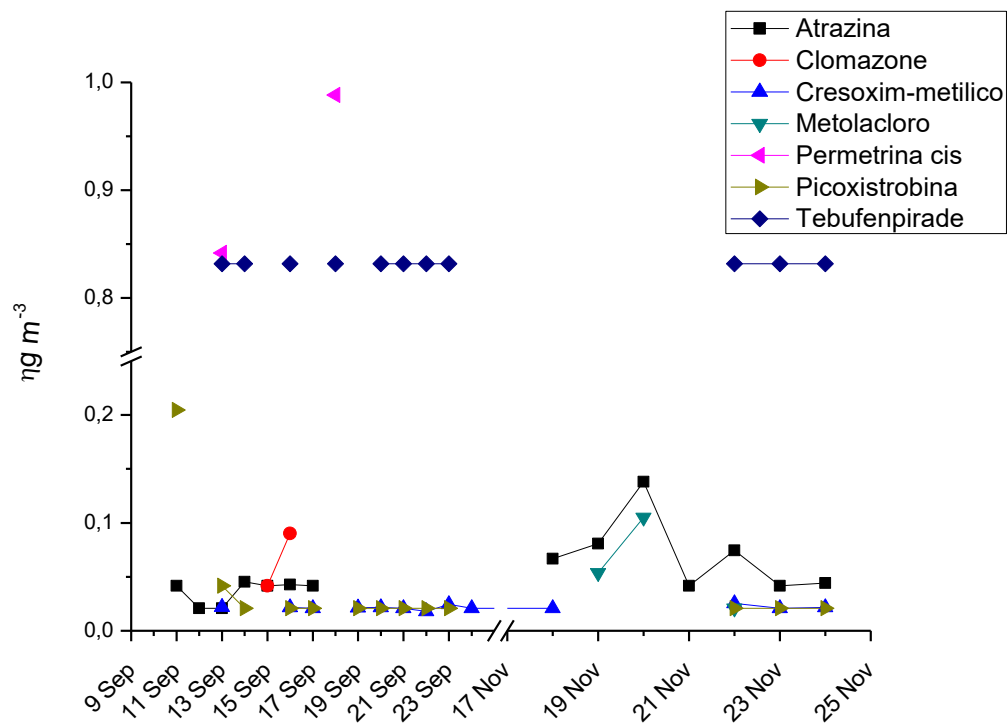
As quantidades médias de MP_{1,0} e MP_{2,5} em setembro foram de 9,5 e 7,7 µg m⁻³ e em novembro de 3,1 e 5,8 µg m⁻³, respectivamente. A técnica permitiu a determinação de 203 agrotóxicos. A atrazina foi detectada em 25 das 42 amostras nas campanhas. Em setembro, os agrotóxicos foram detectados predominantemente no MP_{2,5}: benfuracarbe, cresoxim-metil, dicrotofós, espinosade D, fenamidona, fenpiroximato E, furatiocarbe, hexitriazoxi, iprodiona, picoxistrobina, pirimifós-etílico, clorantraniliprole, mefosfolam, tebufenpirade, atrazina, indoxocarbe, pencicuirom, dimoxistrobina, azametifós, clomazone, penoxulam, cis-permetrina, pirazofós e tebuconazol. Em novembro os agrotóxicos foram detectados predominantemente no MP_{1,0} sendo os mesmos agrotóxicos da campanha de setembro. Cis-permetrina 1,00 ng m⁻³, picoxistrobina 0,20 ng m⁻³ e clomazone 0,05 ng m⁻³ foram quantificados no MP_{1,0}. Atrazina, cresoxim-metil e metolaclo foram quantificados tanto no MP_{1,0} e no MP_{2,5}, com concentrações variando entre 33 e 75 pg m⁻³.

No que concerne a classificação de uso, os inseticidas representaram 45%, fungicidas 31%, herbicidas 17% e acaricidas 7%.

Atrazina, permetrinas e cresoxim-metil já foram identificados nos trabalhos apresentados. Essas análises foram realizadas nos estados de MT, PR, SP e BH (YERA; VASCONCELLOS, 2021; DIAS *et al.*, 2021; DOS SANTOS *et al.*, 2011; YERA *et al.*, 2020; GUIDA *et al.*, 2018; DE ANDRADE; NASCIMENTO; DA ROCHA 2017; NASCIMENTO; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018b).

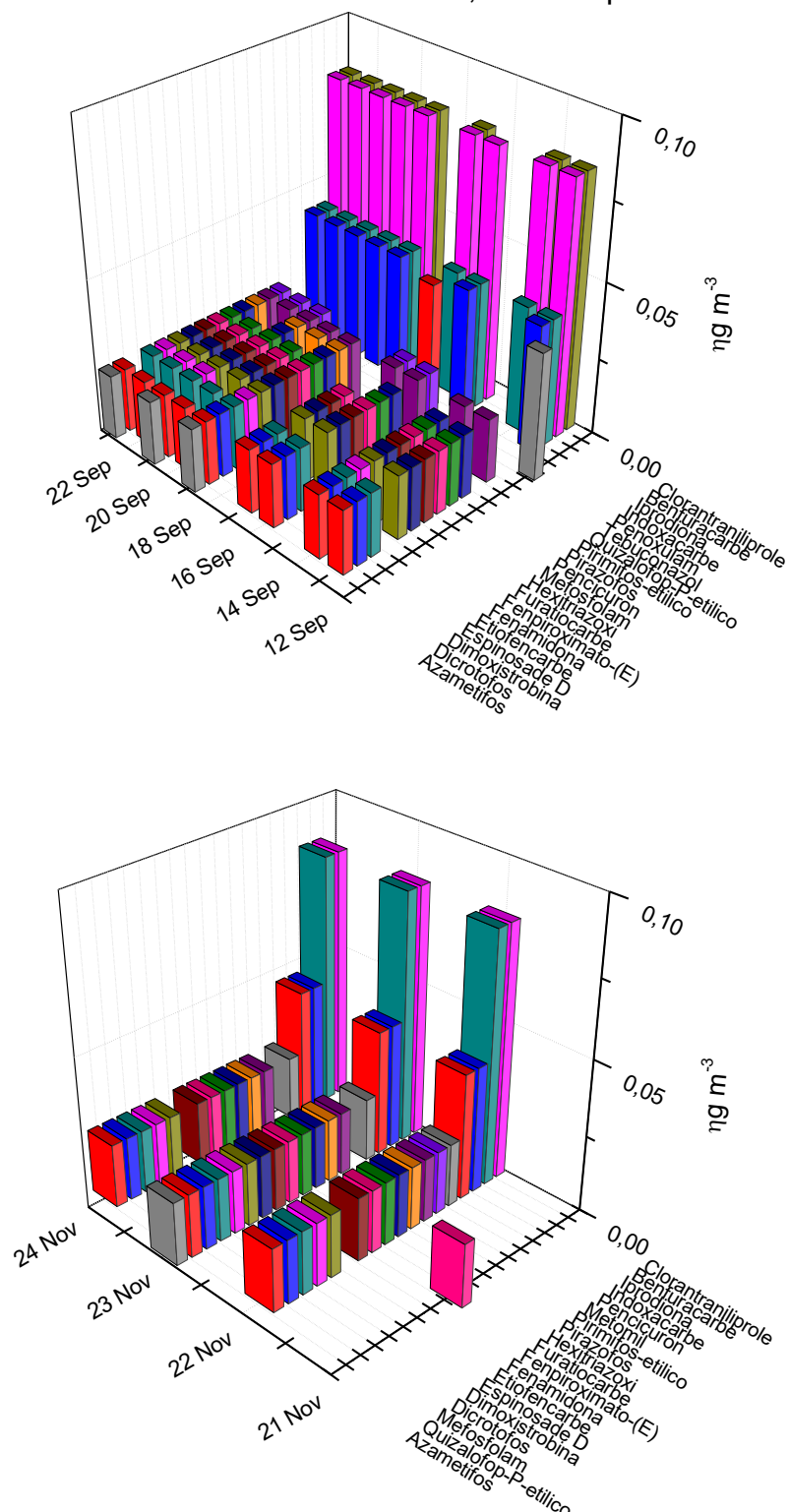
Os Gráficos 3 e 4 apresentam as concentrações de agrotóxicos no MP_{1,0} e no MP_{2,5}. As concentrações individuais de cada agrotóxico variaram no intervalo de 0,02 a 1,00 ng m⁻³.

Gráfico 3 – Concentrações traço de agrotóxicos no material particulado atmosférico. Amostragens realizadas em setembro e novembro de 2019 em Ibiporã/PR. Análise por UHPLC-MS/MS



Fonte: Próprio autor.

Gráfico 4 – Concentrações de agrotóxicos no material particulado atmosférico MP_{2,5}. Agrotóxicos identificados em concentração até 0,10 ng m⁻³. Meses de setembro e novembro, 2019. Ibiporã/PR



Fonte: Próprio autor.

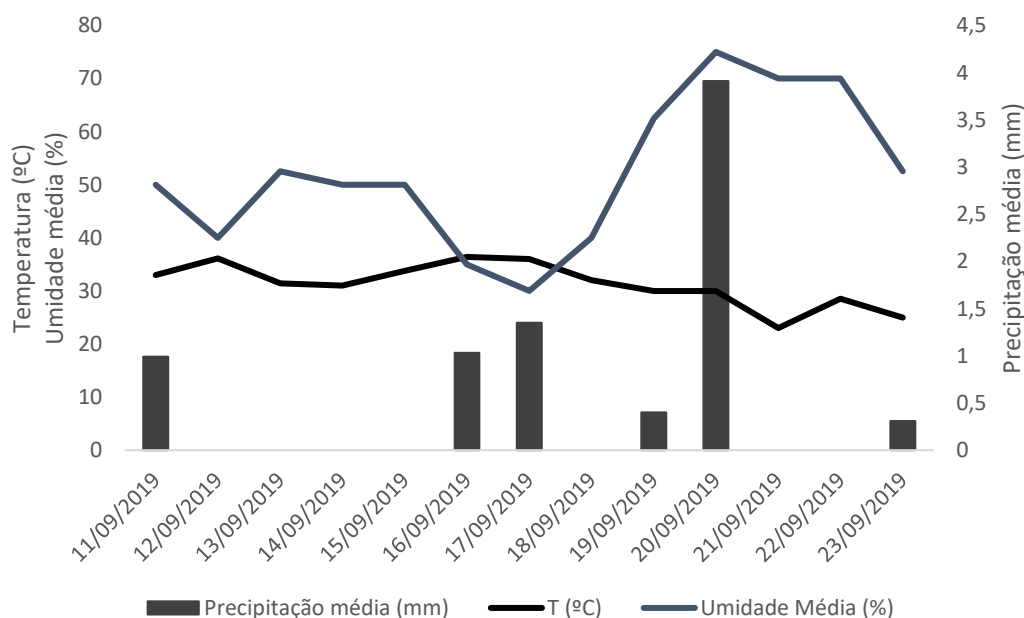
Tebufenpirade foi identificado praticamente em todas as amostras de setembro e no final de novembro. Atrazina foi quantificada com

concentração de $0,10 \text{ ng m}^{-3}$ e cresoxim-metil $0,02 \text{ ng m}^{-3}$. Cis-permetrina foi quantificada em 2 dias em setembro na concentração de $1,00 \text{ ng m}^{-3}$; picoxistrobina com concentrações de $0,20 \text{ ng m}^{-3}$ e decresce a $0,02 \text{ ng m}^{-3}$. Metolaclopro foi quantificado 2 dias em novembro em $0,10 \text{ ng m}^{-3}$. Clomazone foi quantificado em setembro em $0,09$ e $0,04 \text{ ng m}^{-3}$. Em setembro e em novembro foram encontrados: benfuracarbe e clorantraniliprole com concentração na ordem de $0,08 \text{ ng m}^{-3}$; indoxacarbe e iprodiona com concentração de $0,04 \text{ ng m}^{-3}$ e outros 15 agrotóxicos em até $0,02 \text{ ng m}^{-3}$.

A concentração total por dia foi determinada pela somatória dos agrotóxicos encontrados no ar. A média da somatória dos valores obtidos em setembro e novembro foram $1,10$ e $0,70 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente. O desvio padrão foi de $0,70 \text{ ng m}^{-3}$.

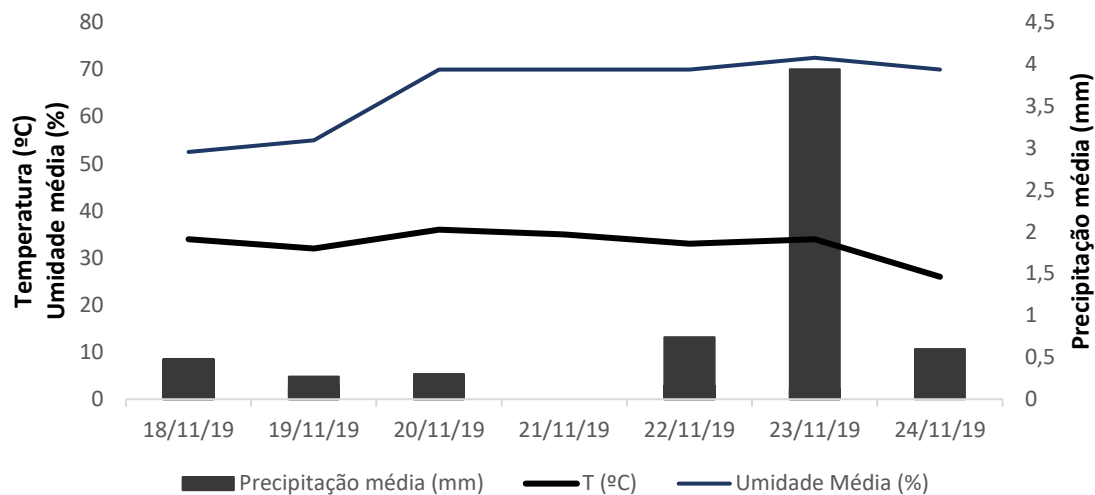
Dos resultados obtidos a partir das variáveis meteorológicas, pode-se traçar um perfil das contribuições atmosféricas em Ibiporã/PR, conforme os Gráficos 5 e 6.

Gráfico 5 – Variáveis meteorológicas: temperatura média (°C), umidade relativa média (%) e precipitação média (mm), entre os dias 11 e 23 de setembro, Ibiporã/PR



Fonte: MASSI, 2021.

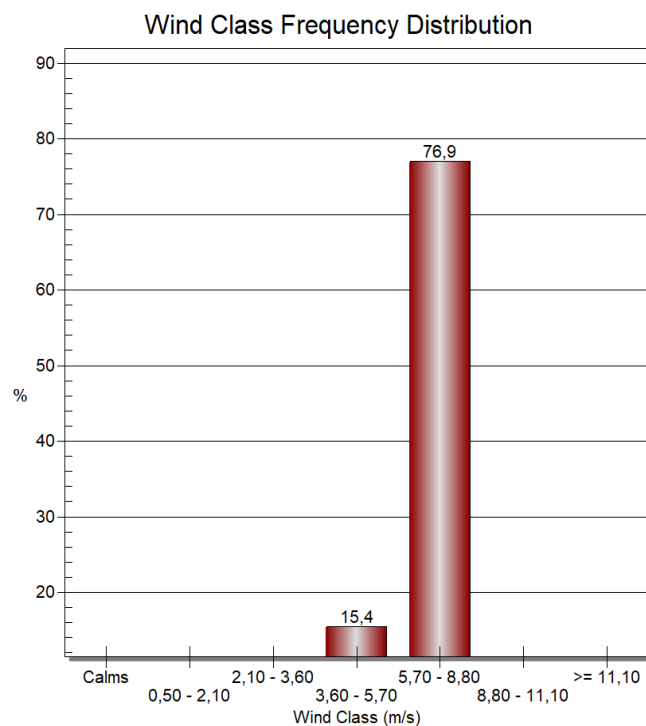
Gráfico 6 – Variáveis meteorológicas: temperatura média (°C), umidade relativa média (%) e precipitação média (mm), entre os dias 18 e 24 de novembro de 2019, Ibiporã/PR



Fonte: MASSI, 2021.

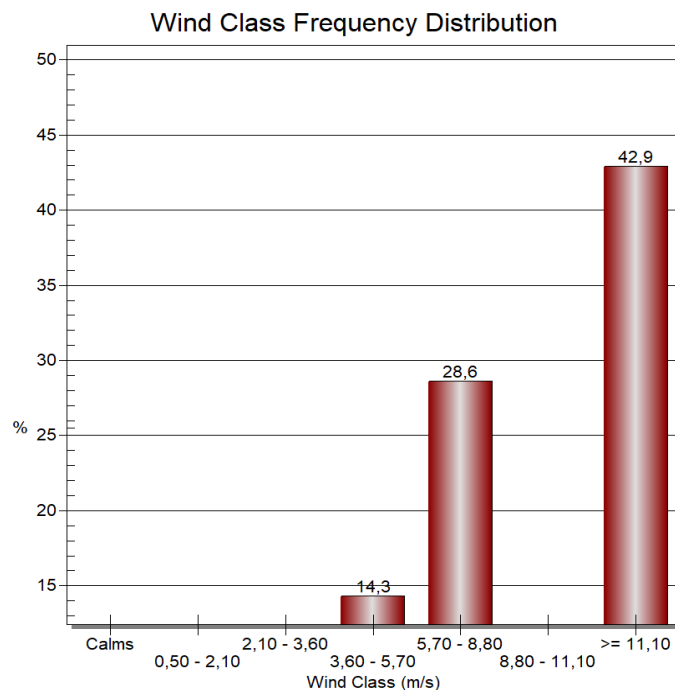
Os resultados analisados abaixo correspondem aos dados de direção e velocidade do vento coletados durante as duas campanhas realizadas em setembro e novembro de 2019. Gráficos de distribuição de frequência (Gráficos 7 e 8) e as rosas de vento (Gráficos 9 e 10), estão apresentadas com auxílio da ferramenta WRPLOT (MASSI, 2021).

Gráfico 7 – Distribuição de frequência do vento, entre os dias 11 e 23 de setembro, 2019 – Ibiporã/PR



Fonte: MASSI, 2021.

Gráfico 8 – Distribuição de frequência do vento, entre os dias 18 e 24 de novembro, 2019 – Ibiporã/PR



Fonte: MASSI, 2021.

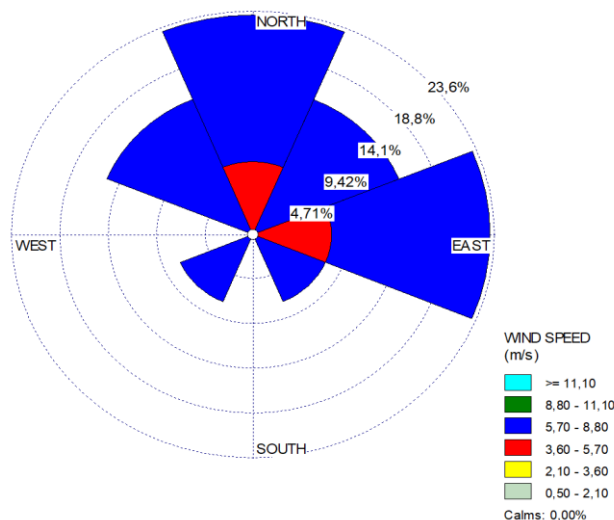
As rosas dos ventos são apresentadas nos gráficos 9 e 10. O método de representação de dados agregados da rosa dos ventos é um gráfico radial, sendo este tipo de gráfico muito utilizado para a representação de dados agregados com propriedades como velocidade, direção e a frequência de ocorrência de um evento (CARREIRA, 2017).

Relativamente à leitura da rosa dos ventos, o comprimento das pétalas representa a percentagem de trajetos que passam em relação a um ponto central num determinado raio e as cores das pétalas representam a velocidade média desses mesmos trajetos (CARREIRA, 2017).

Observa-se que os dias analisados de novembro tiveram ventos mais intensos (42,9%) acima de $11,1 \text{ m s}^{-1}$ e nenhuma ocorrência em setembro. A frequência de ventos intensos entre $5,7$ e $8,8 \text{ m s}^{-1}$ foram mais representativas em setembro (76,6%) que em novembro (28,6%). Também é importante salientar a ausência na distribuição da incidência de “calmos” (velocidade inferior a $0,5 \text{ m s}^{-1}$), como também na faixa de $0,5 - 2,1 \text{ m s}^{-1}$ e $2,1 - 3,6 \text{ m s}^{-1}$, nenhum registro nos dias dos meses elucidados (MASSI, 2021).

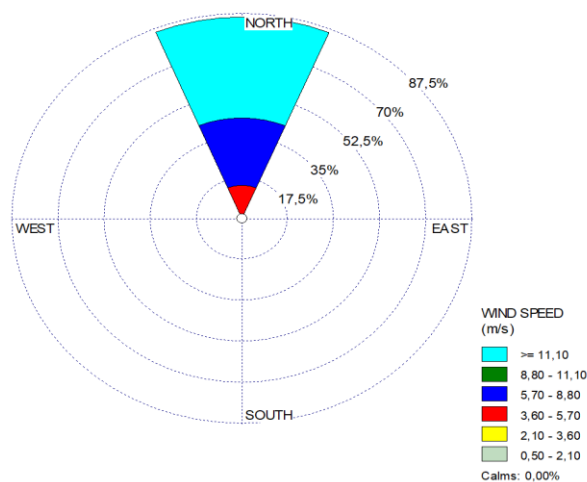
Observa-se no Gráfico 9 que os trajetos significativos são correspondentes ao Norte, Leste, Nordeste e Noroeste, em relação ao ponto central. Há trajetos com velocidades médias diferentes no Norte e no Leste. Os trajetos Norte e Leste corresponderam a 23,6% cada da frequência do vento entre $5,7 - 8,8 \text{ m s}^{-1}$; na mesma frequência de velocidade, Nordeste e Noroeste apresentaram 14,1% cada; e ambos Sudoeste e Sudeste 4,7%. O que explica o gráfico de distribuição de frequência do Gráfico 7 (MASSI, 2021).

Gráfico 9 – Rosa dos ventos com as classes de velocidade média, entre os dias 11 e 23 de setembro, 2019 – Ibiporã/PR



Fonte: MASSI, 2021.

Gráfico 10 – Rosa dos ventos com as classes de velocidade média, entre os dias 18 e 24 de novembro, 2019 – Ibiporã/PR



Fonte: MASSI, 2021.

No Gráfico 10, 100% dos trajetos se situam a norte do ponto central e a pétala é colorida com três cores distintas, significando que, apesar de todos os trajetos se situarem na mesma direção, em relação ao ponto central, há trajetos com velocidades médias diferentes. Neste contexto, quase 17,5% dos trajetos têm velocidade média entre 3,6 - 5,7 m s⁻¹, enquanto a velocidade média

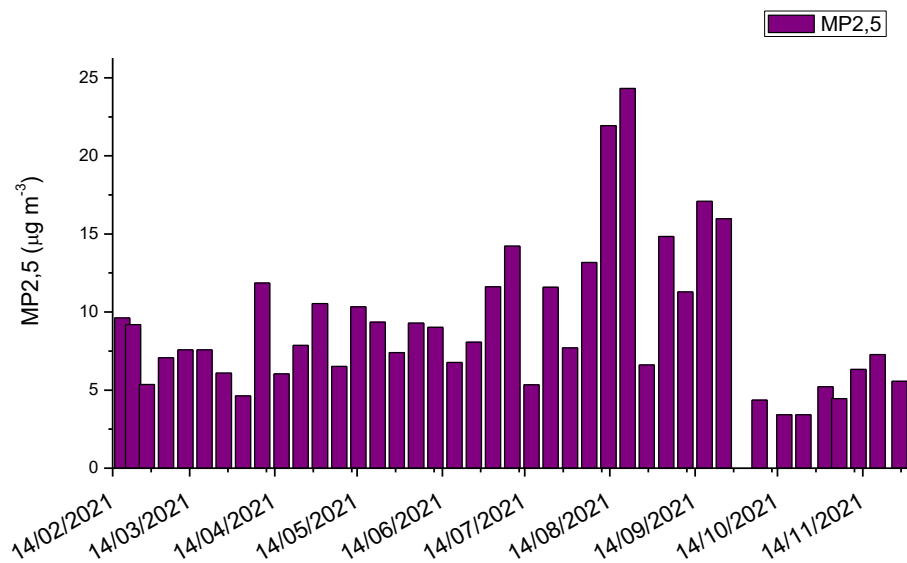
entre 5,7 - 8,8 m s⁻¹ representam aproximadamente 30% e por fim os ventos intensos de velocidade média maiores que 11,1 m s⁻¹ representam aproximadamente 45%. Correspondendo as classes do Gráfico 8.

5.3 MUSEU DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA UEL – LONDRINA

5.3.1 MP_{2,5}

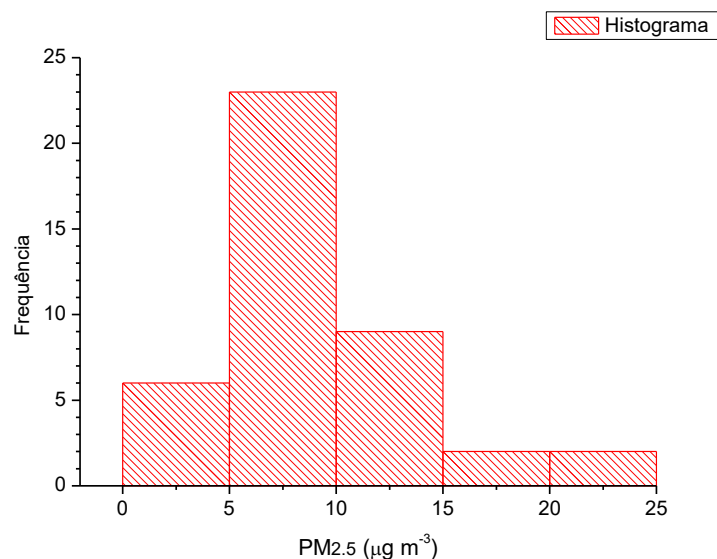
Os resultados de MP_{2,5} (µg m⁻³) das amostragens atmosféricas semanais no Museu de Ciência e Tecnologia – UEL, realizadas de fevereiro a novembro de 2021, estão apresentados no Gráfico 11. Os desvios padrões percentuais obtidos para duplicatas, de setembro a novembro (%), foram 6,7; 0,9; 5,3; 33,6; 10,6; 11,0; 10,5; 7,8; 3,7. O Gráfico 11 mostra o perfil da distribuição temporal, anual, pelo perfil do gráfico. O pico de 24,3 µg m⁻³ encontrado corresponde a segunda quinzena de agosto. A maior contribuição dos resultados, de fevereiro a setembro no Museu de Ciência e Tecnologia da UEL, foi obtida para MP_{2,5} entre 5 e 10 µg m⁻³. No Gráfico 12, o histograma apresenta a distribuição de frequência como uma distribuição normal, com 23, 9 e 6 resultados obtidos para faixas de concentração de 5 a 10, de 10 a 15 e até 6 µg m⁻³, respectivamente. Além disso, as máximas (24,3 e 21,9) e (16, e 17,1) µg m⁻³ foram obtidas para a segunda quinzena de agosto e de setembro, respectivamente.

Gráfico 11 – Tendência de material particulado fino (antropogênico). Período de fevereiro a novembro de 2021. Ciclone MP_{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$). Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Gráfico 12 – Histograma MP_{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$). Período de fevereiro a novembro de 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR

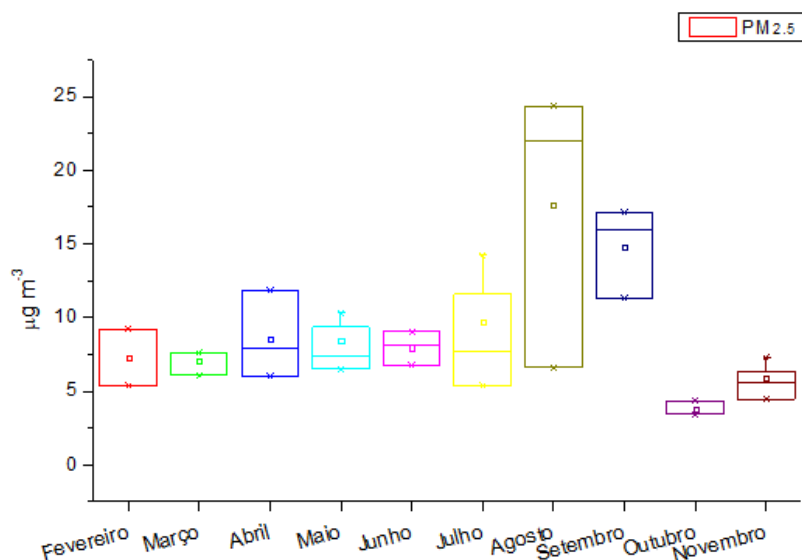


Fonte: Próprio autor.

Nos Gráficos 13 e 14, as médias e os desvios dos resultados obtidos por semana, foram separados e apresentados por mês e por estação, respectivamente. Desta forma, é possível distinguir os resultados e separar os

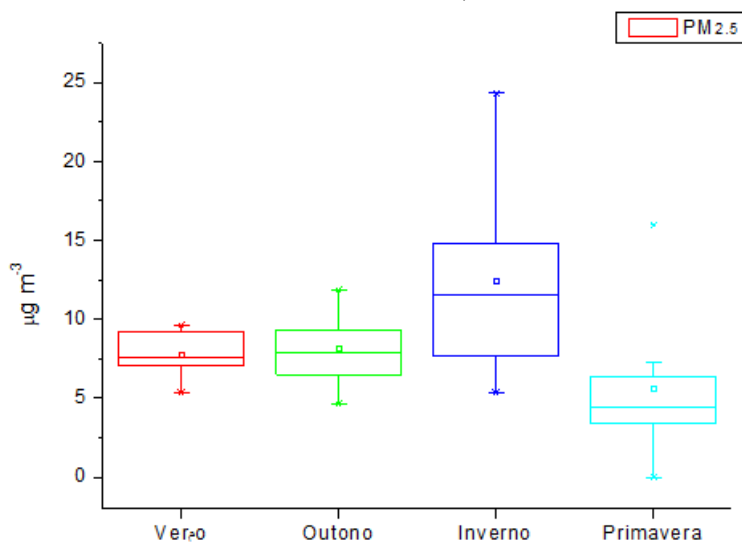
grupos, correspondente as variações sazonais. As médias 7,9; 9,7; 17,6 e 14,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ correspondem, respectivamente aos meses de junho a setembro; e correspondente ao inverno.

Gráfico 13 – Tendências $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$). Período de fevereiro a novembro de 2021. Médias e desvios por mês. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Gráfico 14 – Tendências $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$). Período de fevereiro a novembro de 2021. Médias e desvios por estação. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR

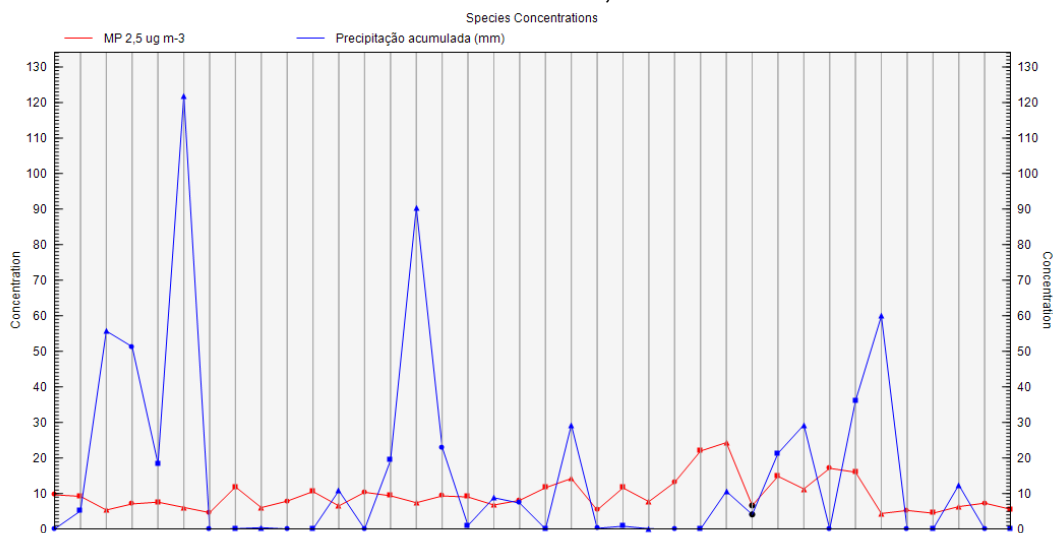


Fonte: Próprio autor.

A precipitação acumulada (mm) obtida para as amostras, para o período de fevereiro a setembro de 2021, está apresentada no Gráfico 15 por uma linha de distribuição. A distribuição de MP está apresentada no Gráfico 15 pela linha vermelha. É possível identificar o aumento de MP entre os meses de julho e agosto, correspondente ao período de inverno, sem precipitação e subsequente inversão das linhas (ponto preto), com o acúmulo de precipitação nos meses seguintes.

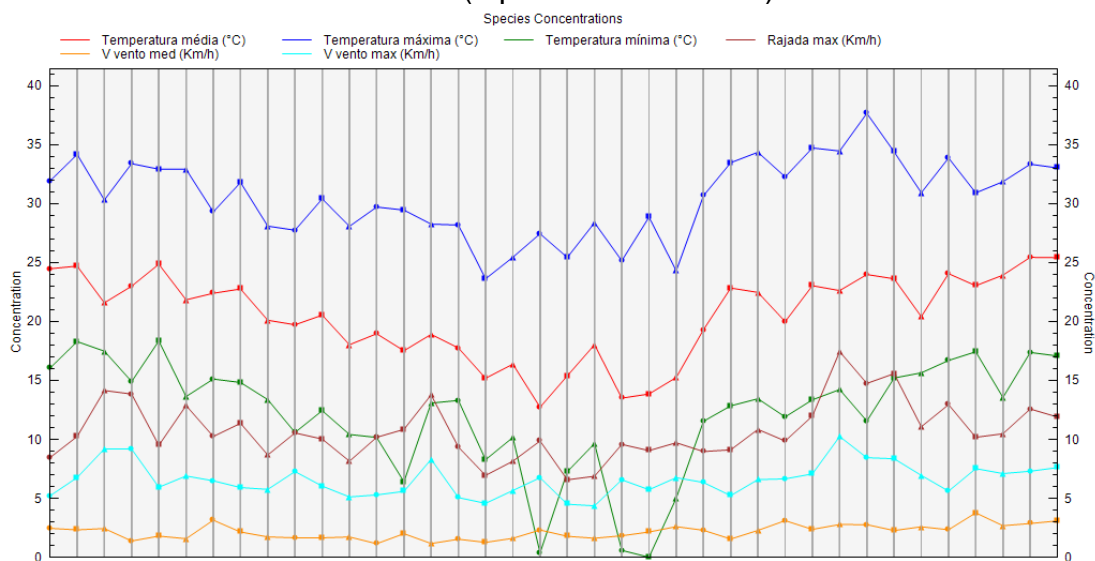
As distribuições das variáveis meteorológicas de temperatura (mínima, média e máxima) ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade vento (média e máxima) (km h^{-1}) e rajada (km h^{-1}), para o período de fevereiro a setembro de 2021, estão apresentadas no Gráfico 16. Máximas de temperatura no verão ($37,7^{\circ}\text{C}$) e mínimas no inverno (0°C), foram observadas. Variações na velocidade média do vento podem ser observadas, assim como as máximas obtidas para a velocidade do vento ($10,3 \text{ km h}^{-1}$) e rajadas ($17,5 \text{ km h}^{-1}$).

Gráfico 15 – Precipitação acumulada (mm). SIMEPAR IDR Clima-PR, estação Londrina (Iapar – ID 23365116). $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Gráfico 16 – Variáveis meteorológicas: temperatura do ar (°C), velocidade do vento (km h⁻¹) e rajada (km h⁻¹). Fonte: SIMEPAR IDR Clima-PR, estação Londrina (Iapar – ID 23365116)



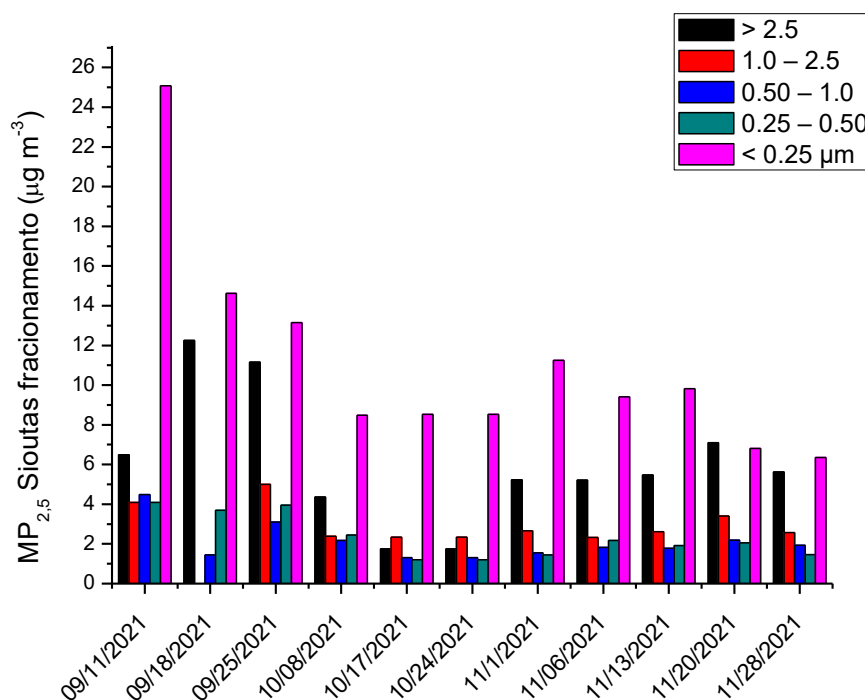
Fonte: Próprio autor.

A sazonalidade do material particulado fino MP_{2,5} e do *black carbon* no ar ambiente de Londrina foram investigadas na SAUEL, em uma importante via com intenso tráfego de veículos, durante o período de maio 2017 a julho de 2018 (DOS SANTOS *et al.*, 2020). Todos os resultados encontrados da variabilidade sazonal associado ao MP se aplicam aos resultados deste trabalho. A variabilidade encontrada nas concentrações sugere associações aos fatores climáticos da região. Estes resultados foram obtidos em local aberto no campus da UEL, considerado próximo, mas distante das margens da rodovia com intenso tráfego de veículos, assim como investigado por Dos Santos *et al.*, 2020.

5.3.2 Sioutas. Material Particulado Fracionado

O Gráfico 17 apresenta concentrações de material particulado e a distribuição por tamanho nas faixas: maior que 2,5, entre 1,0 e 2,5; entre 0,5 e 1,0; entre 0,25 e 0,5 e menos que 0,25 (µm), coletadas com o dispositivo Sioutas, com amostras de uma semana, obtidas em setembro, outubro e novembro de 2021.

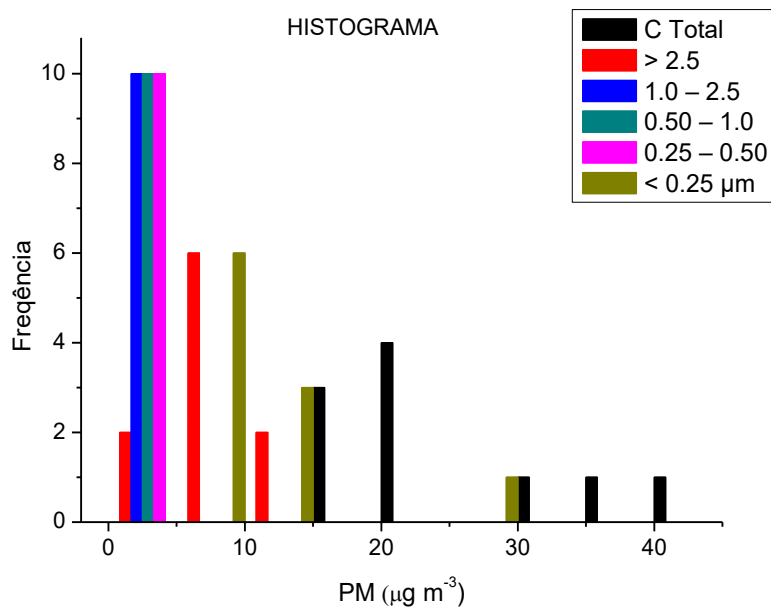
Gráfico 17 – Material particulado fracionado ($\mu\text{g m}^{-3}$) nas faixas (<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5 e >2,5 μm). Sioutas. Período de setembro a novembro de 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Á partir dos Gráficos 18 e 19. De acordo com o histograma apresentado, obtido pelos dados de fracionamento do MP, a menor faixa de tamanho (< 0,25 μm) apresenta maior concentração, com a média de 11,3 $\mu\text{g m}^{-3}$. As médias obtidas para as faixas (0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5 e 2,5-10 μm), foram respectivamente, 2,4; 2,2; 2,7 e 6,5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Com a soma de todas as faixas, foi obtido o MP total, com média e máxima 25,2 e 44,2 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Desta forma, foi possível distinguir dois picos característicos na formação das partículas do material particulado total (nucleação e condensação), respectivamente nas faixas < 0,25 e 2,5-10 μm (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011). Com isso, o histograma não apresenta uma distribuição normal para o MP total e para as faixas (μm).

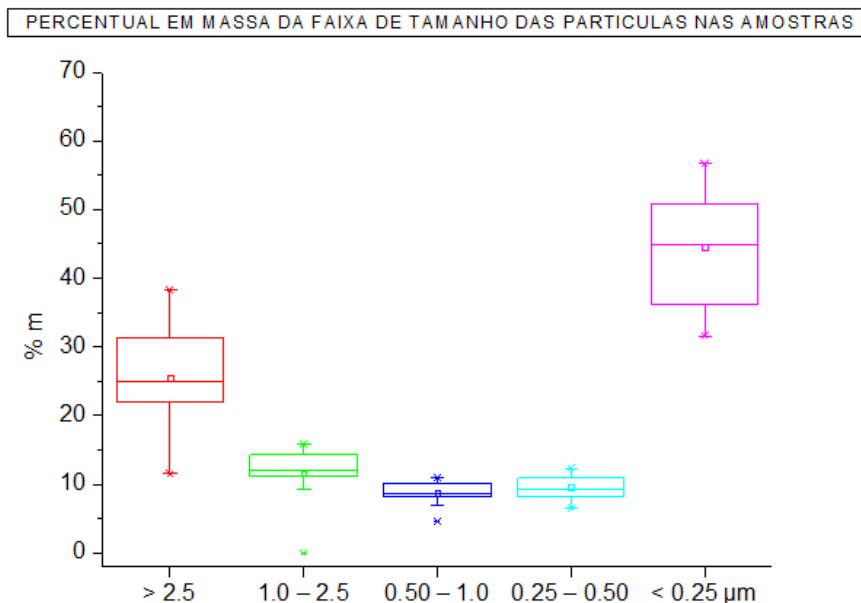
Gráfico 18 – Histograma dos dados obtidos com amostrador Sioutas (<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5; >2,5 e C_{Total} μm). Período de setembro a novembro de 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

A contribuição percentual em massa para as amostras obtidas em 2021, nas faixas de tamanho do MP fracionadas pelo Sioutas, está apresentada no Gráfico 19. Foram obtidas as médias da contribuição percentual em massa de 44,6; 25,5; 11,6; 8,8 e 9,5 (%) para as faixas de tamanho (< 0,25; 2,5-10; 1,0-2,5; 0,5-1,0 e 0,25-0,5), respectivamente.

Gráfico 19 – Percentual em massa das faixas de tamanho das partículas (<0,25; 0,25-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,5 e >2,5 μm). Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Concentração de MP obtidas nos estágios de impactação do Sioutas foram obtidas por Dos Santos *et al.*, 2021 por cinco dias úteis ininterruptos, de forma a garantir massa suficiente dos compostos de interesse. Amostragens internas e externas foram realizadas em Jacarezinho, Paraná. No $\text{MP}_{2,5}$ e no MP_{10} foram determinados, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato. A concentração na fração inalável $\text{MP}_{2,5-10}$ apresentou maior concentração. Em contraste ao estudo prévio, a concentração obtida neste estudo foi mais alta para a faixa ultrafina, <0,25 μm , para todas as amostras e pode estar associado à emissões jovens principalmente oriundas de atividades antrópicas.

MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ foram coletados simultaneamente em duas áreas de Londrina, uma urbana no Museu Histórico e outra rural, na Fazenda-Escola-UEL. Entre março e abril de 2007. O MP foi coletado com o impactador em cascata, Sioutas. Os resultados indicaram que a fração fina do $\text{MP}_{2,5}$ representou uma parcela significativa da massa de MP_{10} (70 e 67% nas áreas urbana e rural, respectivamente). A distribuição de tamanho do MP foi apresentada. Cloreto, nitrato e sulfato foram determinados por cromatografia de íons. A maior contribuição em massa ocorreu com o sulfato. Foi observado o perfil de

distribuição do cloreto nas amostras, decorrente de ressuspensão de solos e como produto de reações secundárias atmosféricas naturais e antrópicas foram sugeridas para os componentes iônicos no modo fino e grosso do MP. No ambiente urbano, cloreto e nitrato aparecem em maior concentração na fração grossa do MP. O nitrato no ambiente rural foi predominante na fração fina do MP e pode ser caracterizado como decorrente de emissões do solo e da queima de biomassa (FREITAS; SOLCI, 2009). A abordagem utilizada nesta investigação é semelhante à utilizada neste trabalho. Há uma série de semelhanças entre os resultados obtidos na caracterização por tamanho do MP fracionado de Freitas; Solci, 2009 e neste trabalho. Nos dois trabalhos, os perfis de emissão da distribuição por tamanho do MP podem ser originados de processos recentes de formação, como emissões de combustão, reações secundárias e procedentes de ressuspensão de solo. Apesar da contribuição em massa para os agrotóxicos ser menor comparada aos íons majoritários na amostra, os resultados identificam o perfil da fonte agropecuária (agrotóxicos).

5.3.3 Agrotóxicos No MP_{2,5}, Na Fase Gasosa E No Sioutas

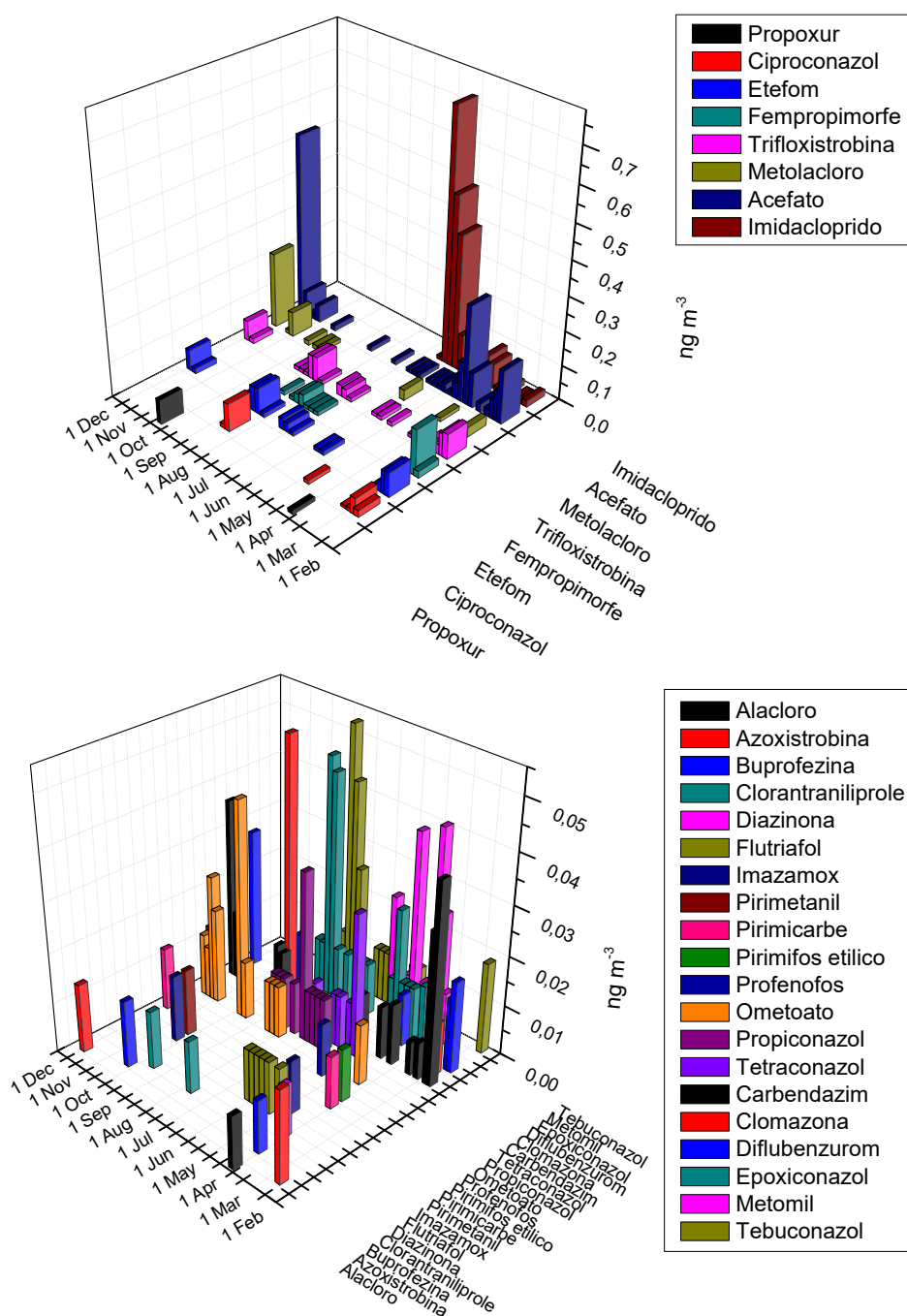
Os cálculos de risco de câncer para a população nas amostras coletadas com os dispositivos de baixo volume no Museu de Ciência e tecnologia da UEL, não ultrapassaram o risco de câncer; de acordo com a faixa de concentração encontrada para os agrotóxicos. Assim como na SAUEL (US - EPA. GUIDELINES, 2022).

O Gráfico 20 apresenta as concentrações de agrotóxicos MP_{2,5} em duas faixas (até 0,7 e até 0,05 ng m⁻³), determinados nas amostradas ocorridas entre fevereiro e novembro de 2021 no campus da UEL Londrina – PR.

Entre fevereiro e dezembro de 2021, no Museu de Ciência e Tecnologia da UEL, nas 41 amostras semanais, foram identificados 28 agrotóxicos no MP_{2,5}. As concentrações máximas obtidas foram para imidacloprido, acefato, metolaclo e fempropimorfe; respectivamente 0,72; 0,53; 0,22; 0,13 ng m⁻³. As maiores frequências obtidas foram para acefato, trifloxistrobina, etefom, imidacloprido, epoxiconazol, propiconazol, carbendazim, tebuconazol, fempropimorfe, ometoato, metolaclo e metomil; respectivamente 25, 20, 17, 17, 15, 12, 11, 11, 10, 10, 9 e 9.

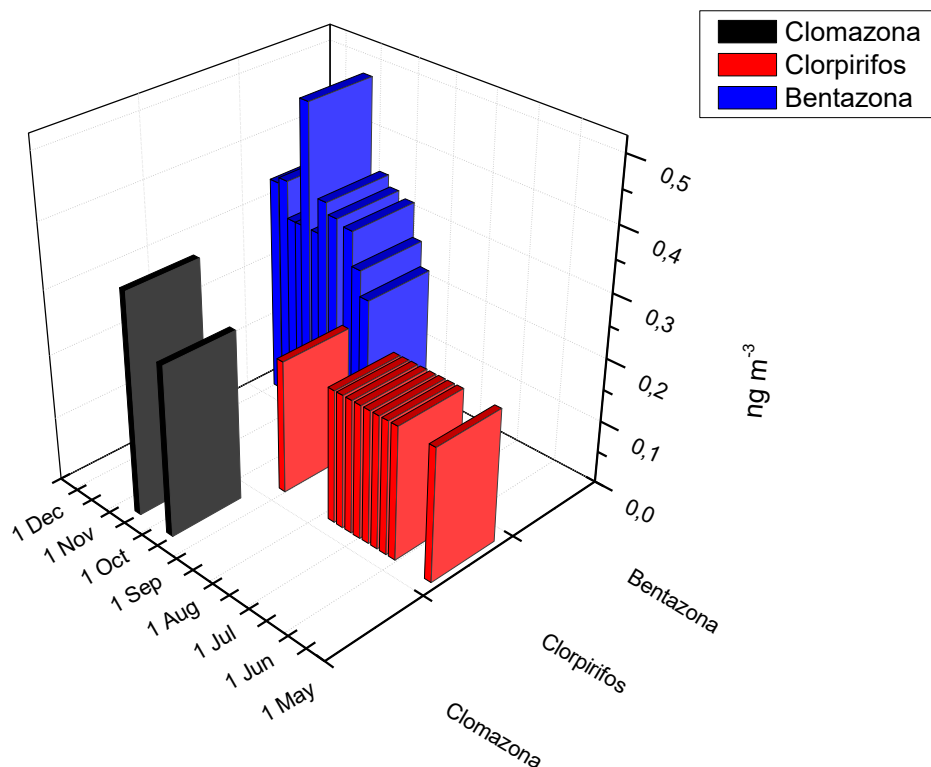
O Gráfico 21 apresenta em uma distribuição anual 3D, os três agrotóxicos identificados na fase gasosa (ng m^{-3}), encontrados de fevereiro a novembro de 2021 no campus da UEL Londrina – PR.

Gráfico 20 – Concentrações de agrotóxicos no material particulado atmosférico $\text{MP}_{2.5}$. Agrotóxicos identificados em concentração até 0,7 e até 0,05 (ng m^{-3}). Meses de fevereiro a novembro, 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de, Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Gráfico 21 – Concentrações de agrotóxicos na atmosfera. Fase gasosa (ng m^{-3}). Meses de fevereiro a novembro, 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

Entre fevereiro e dezembro de 2021, no Museu de Ciência e Tecnologia da UEL, foram identificados bentazona, clomazona e clorpirifós na fase gasosa, com frequência de identificação 11, 2 e 10; máximo 0,48; 0,35 e 0,21 ng m^{-3} ; e médias 0,32; 0,31 e 0,21 ng m^{-3} , respectivamente. Clorpirifós (0,19 - 1,7 ng m^{-3}) foi identificado na fase gasosa em Arapongas – PR, assim como, atrazina e trifluralina (0,14 - 1,3 ng m^{-3}) e (0,18 - 1,2 ng m^{-3}) (DIAS, M. A. *et al.*, 2021). 2,4-D e trialato foram coletados tanto na fase particulada quanto gasosa, no entanto o trialato foi detectado exclusivamente na fase gasosa (CESSNA *et al.* 2000). Clomazona foi identificada tanto na fase gasosa, quanto no $\text{MP}_{2,5}$ neste trabalho, com concentração dez vezes maior na fase gasosa.

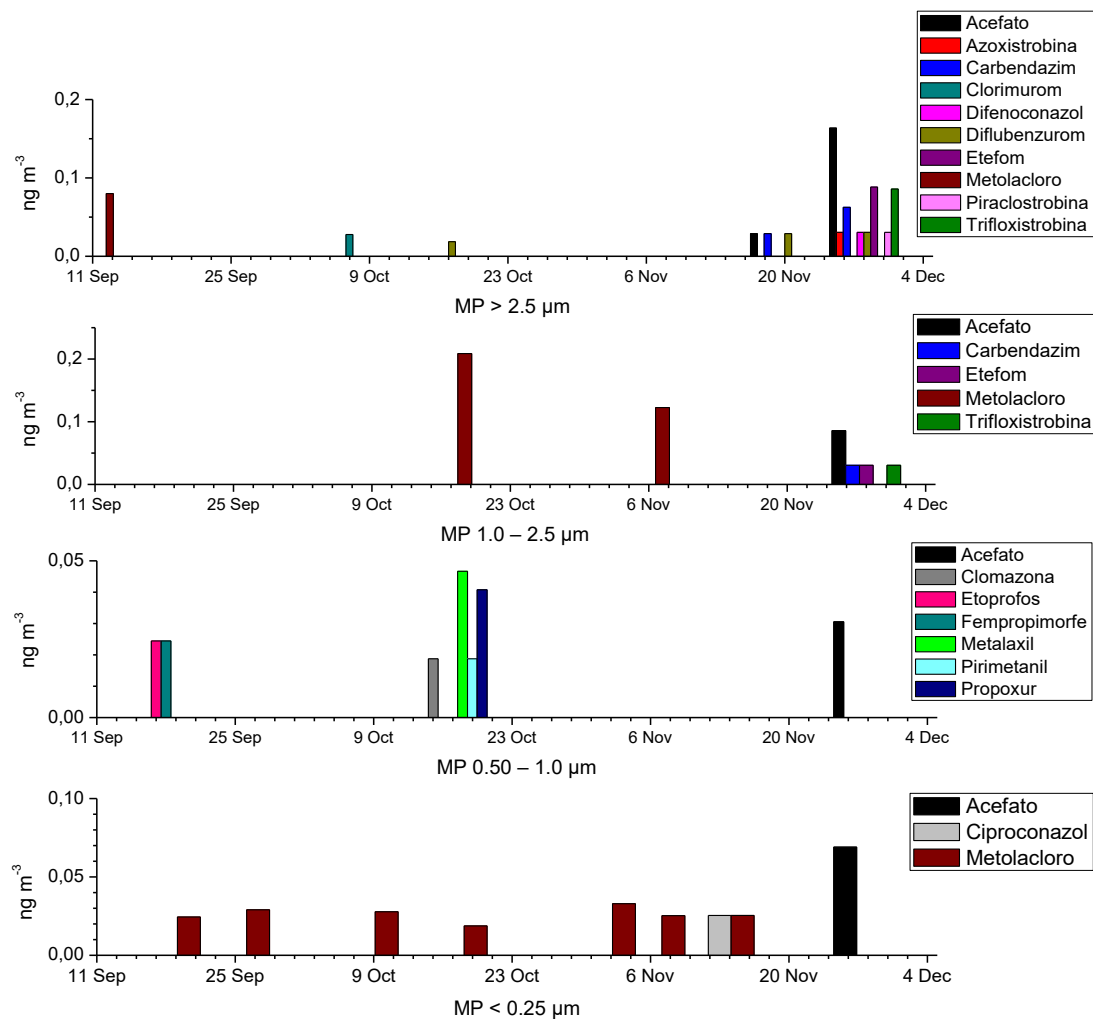
De setembro a novembro de 2021, no Museu de Ciência e Tecnologia da UEL, foram identificados 17 agrotóxicos nas amostras obtidas com o Sioutas. Na faixa de 0,25-0,5 μm , não foi identificado nenhum agrotóxico.

Metolaclo foi encontrado em 10 amostras, com máximo e mediana 0,21 e 0,06 ng m^{-3} , respectivamente. Acefato foi encontrado em cinco

amostras com máximo e mediana 0,16 e 0,08 ng m^{-3} , respectivamente. Carbendazim e diflubenzurom foram encontrados com máximo de 0,06 e 0,03 ng m^{-3} , respectivamente. Etefom e trifloxistrobina foram encontradas duas vezes. Azoxistrobina, ciproconazol, clomazona, clorimuirom, difenoconazol, etoprofós, fempropimorfe, metalaxil, piraclostrobina, pirimetanil e propoxur estiveram presentes uma única vez nas amostras.

A distribuição dos agrotóxicos em cada faixa de tamanho, esta apresentada no Gráfico 22.

Gráfico 22 – Concentrações de agrotóxicos no material particulado atmosférico. Sioutas (ng m^{-3}). Agrotóxicos identificados nas faixas $>2,5$; $1,0$ - $2,5$; $0,5$ - $1,0$ e $>0,25$ μm . Meses de fevereiro a novembro, 2021. Museu de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Londrina – PR



Fonte: Próprio autor.

No MP grosso foram encontrados o maior número de agrotóxicos: azoxistrobina, carbendazim, clorimurrom, difenoconazol, diflubenzurom, etefom, metolacloro, piraclostrobina, trifloxistrobina. Esses agrotóxicos podem entrar no sistema respiratório (fração inalável < 10). Na faixa de 2,5 a 1,0 μm , foram encontrados carbendazim, etefom, metolacloro e trifloxistrobina. Esses agrotóxicos podem atingir os pulmões (fração torácica, <2,5). De 0,5 a 1,0 μm , foram encontrados clomazona, etoprofos, fempropimorfe, metalaxil, pirimetanil e propoxur. Ciproconazol foi encontrado no $\text{MP}_{>0,25}$ uma única vez. Esses agrotóxicos podem alcançar os alvéolos pulmonares (fração respirável <1,0) (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011). Metolacloro foi encontrado na faixa <0,25 μm em 70% das amostras e acefato foi encontrado nas faixas grossa e fina (>2,5; 1,0-2,5; 0,5-1,0 e <0,25 μm), pelo menos uma vez.

Em um estudo realizado na República Tcheca por mais de um ano foram caracterizadas a partição gás-partícula e a distribuição por tamanho de resíduos de pesticidas organoclorados e de pesticidas de uso atual. Seis pesticidas (carbendazim, clorotoluron, diuron, fenpropimorph, isoproturon e prochloraz) estavam predominantemente no material particulado, três destes (clorpirifós, acetocloro e dimetacloro) e todos os pesticidas organoclorados estavam predominantemente na fase gasosa. No entanto, o domínio da fase gasosa para clorpirifós e pesticidas organoclorados já é bem documentada. Quatro pesticidas de uso atual (atrazina, metazacloro, S-metolacloro e terbutilazina) foram distribuídos entre as fases gasosa e particulada, com frações de massa de material particulado 0,63, 0,59, 0,24 e 0,45, respectivamente. Quanto a distribuição por tamanho de partícula, nove pesticidas de uso atual (acetocloro, atrazina, clorpirifos, diuron, fenpropimorfe, metazacloro, S metolacloro, simazina e terbufos) tiveram concentrações mais altas em partículas finas e estavam em média 35-76% associados a partículas <0,95 μm . Carbendazim, isoproturon, prochloraz e terbutilazina foram encontrados predominantemente em partículas grossas (> 3,0 μm). Finalmente, a presença dos compostos na fração fina foi atribuída à sorção de pesticidas em fase gasosa em partículas finas, devido à sua maior área superficial e à coagulação de partículas ultrafinas em finas (DEGRENDELE, C. *et al.* 2016).

6 CONCLUSÃO

De acordo com o objetivo do estudo, foi investigada e confirmada a presença de agrotóxicos no ar atmosférico da região em estudo.

Técnicas de amostragem para gases e material particulado foram empregadas para obtenção das amostras. O material particulado foi obtido nas frações grossa e fina e ainda foi obtida a distribuição por tamanho do MP em faixas que simulam a respiração humana.

A redução no tamanho e no volume de solvente no preparo das amostras atendeu aos princípios da Química Analítica Verde, promovendo a economia de recursos e eficiência nos processos analíticos.

Os agrotóxicos foram determinados e quantificados pelas técnicas cromatográficas, nas fases gasosa e no material particulado nas diversas faixas de tamanho. A presença de agrotóxicos nas frações respirável e inalável do MP atmosférico foi evidenciada, mostrando a possível impacto na saúde da população exposta a este ambiente.

O estudo contribuiu para o entendimento sobre exposição toxicológica e avaliações de risco. A realização de pesquisas sobre o destino dos agrotóxicos na atmosfera brasileira contribui para a melhor compreensão dos riscos associados à exposição e para o desenvolvimento de medidas de mitigação e regulamentações mais eficazes.

Estudos como aqui apresentados são essenciais para embasar políticas públicas e práticas agrícolas mais sustentáveis, promovendo segurança alimentar e a proteção do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ARDEN, POPE III C.; DOCKERY, D. W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 56, n. 6, p. 709-742, 2006. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>

BAILEY, R.; BELZER, W. Large Volume Cold On-Column Injection for Gas Chromatography–Negative Chemical Ionization–Mass Spectrometry Analysis of Selected Pesticides in Air Samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 1150 – 1155, 2007. <https://doi.org/10.1021/jf062972h>

BORRÁS, E. *et al.* Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere. **Analytica Chimica Acta**, v. 699, p. 57–65, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.05.009>

BOUGIATIOTI, A.; KANAKIDOU, M.; MIHALOPOULOS, N., Air Quality in European Cities. **Comprehensive Analytical Chemistry** v. 73, p. 517-542. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.coac.2016.03.018>

CARREIRA, M. A. C. **Agregação de dados com a metáfora da rosa dos ventos**. 2017. 73 f. Dissertação (Mestrado – Engenharia Informática) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2017. <https://repositorio.ul.pt/handle/10451/31606>

CASARA, K. P. *et al.* Environmental dynamics of pesticides in the drainage area of the São Lourenço River headwaters, Mato Grosso State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1719-1731, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000037>

CESSNA, A. J. *et al.* Duplicate sampling reproducibility of atmospheric residues of herbicides for paired pan and high-volume air samplers. **Chemosphere**, v. 40, p. 795 – 802, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00259-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00259-3)

COSCOLLÀ, C. *et al.* Risk assessment of airborne pesticides in a Mediterranean region of Spain. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 724–734, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.149>

COSCOLLÀ, C. *et al.* Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 3915 – 3925, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.014>

COSCOLLÀ, C.; YUSÀ, V. Pesticides and Agricultural Air Quality. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 73, p. 423-490, 2016. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.04.012>

CUNHA S. C.; FERNANDES J. O.; OLIVEIRA M. B. P. P. Fast analysis of multiple pesticide residues in apple juice using dispersive liquid–liquid microextraction and multidimensional gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 8835–8844, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.051>

DEGRENDELE, C. *et al.* Pesticides in the atmosphere: a comparison of gas-particle partitioning and particle size distribution of legacy and current-use pesticides. **Atmospheric Chemistry Physics**, v. 16, p. 1531–1544, 2016. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1531-2016>

DIAS, M. A. *et al.* Quantification and risk assessment of pesticides in southern Brazilian air samples using low-volume sampling and rapid ultrasound-assisted extraction. **Environmental Science Processes & Impacts**, v. 23, p. 467, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0EM00467G>

DOBSON, R. *et al.* Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1781–1789, 2006. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0737-2>

DOS ANJOS, P. J.; ANDRADE, J. B. Determination of nineteen pesticides residues (organophosphates, organochlorine, pyrethroids, carbamate, thiocarbamate and strobilurin) in coconut water by SDME/GC–MS. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 119–126, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.10.001>

DOS SANTOS, D. R. F. *et al.* Air quality in internal and external environment in relation to the coarse and fine particulate matter in public school. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.4, p. 37971-37985, 2021. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n4-317>

DOS SANTOS, D. R. F. *et al.* Seasonality of fine particulate material and black carbon in the ambient air of Londrina/Paraná. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 84069-84086, 2020. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-736>

DOS SANTOS, L. G. *et al.* Validation and application of an analytical method for determining pesticides in the gas phase of ambient air. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants,**

and **Agricultural Wastes**, v. 46, n. 2, p. 150-162, 2011. <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2011.535381>

ESTELLANO, V. H. *et al.* Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers. **Environmental Pollution**, v. 205, p. 52 – 59, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.002>

EU **Pesticides database.** Disponível em: <
https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en>
Acessado em: 28 de nov. de 2022.

FAITA, M. R.; CHAVES, A.; NODARI, R. O. A expansão do agronegócio: impactos nefastos do desmatamento, agrotóxicos e transgênicos nas abelhas. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 57, p. 79-105, 2021. <http://dx.doi.org/10.5380/dma.v57i0.76157>

FOREMAN, W. T. *et al.* Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II-air. **Science of the Total Environment**, v. 248, p. 213–226, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00544-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00544-6)

FREITAS, A. DE M.; SOLCI, C. M. Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750-1754, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700013>

FREIXO, L. J.; DORES, E. F. G de C.; VILLA, D. R. Sampling and analysis of pesticides in the gas phase of air: method validation using a volatilization chamber, **Analytical Methods**, v. 7, p. 825, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5AY01691F>

GOUIN, T.; SHOEIB, M.; HARNER, T. Atmospheric concentrations of current-use pesticides across south-central Ontario using monthly-resolved passive air samplers. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 8096 – 8104, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.070>

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, C. M. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5. 2011. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110047>

GUIDA, Y. DE S. *et al.* Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant

presence in pristine areas. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 19-30, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.061>

HART, E. *et al.* GC-MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. **Atmospheric Environment**, v. 62, p. 118 – 129, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.006>

HESS, S. C.; NODARI, R. O.; LOPES-FERREIRA, M. Agrotóxicos: críticas à regulação que permite o envenenamento do país. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 57, p. 106-134, 2021. <http://dx.doi.org/10.5380/dma.v57i0.76169>

INCA. Instituto nacional do câncer. **Agrotóxico**. Disponível em < <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico> > Acessado em: 17 de nov. de 2022.

KOBLIZKOVA, M.; LEE, S. C.; HARNER, T. Sorbent impregnated polyurethane foam disk passive air samplers for investigating current–use pesticides at the global scale. **Atmospheric Pollution Research**, v. 3, p. 456 – 462, 2012. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.052>

LÓPEZ, A. *et al.* Risk assessment of airborne pesticides in a Mediterranean region of Spain. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 724–734, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.149>

LÓPEZ, A.; COSCOLLÀ, C.; YUSÀ, V. Evaluation of sampling adsorbents and validation of a LC-HRMS method for determination of 28 airborne pesticides. **Talanta**, v. 189 p. 211–219, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.078>

MASSI, E. H. G. **A sustentabilidade da cultura bioenergética da soja à prova: os agrotóxicos no ar**. 2021. 94 f. Dissertação (Mestrado – Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021. http://www.uel.br/laboratorios/lacambiental/pages/arquivos/Dissertacao%20e%20teses/Massi_Edson_HG_ME_2021.pdf

MASSI, E. H. G. *et al.* Os agrotóxicos na atmosfera e sua ausência nas políticas públicas de qualidade do ar. **Conjecturas**, v. 22, n. 15, 2022. <https://doi.org/10.53660/CONJ-1919-2Q13>

MEIRE, R. O. *et al.* Seasonal and altitudinal variations of legacy and current-use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 108-116, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.018>

MEIRE, R. O. *et al.* Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). **Chemosphere**, v. 144, p. 2175–2182, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.133>

MISRA, C. *et al.* Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS), **Journal Aerosol Science**, v. 33, p. 1027 – 1047, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00055-1)

NASCIMENTO, M. M.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. A rapid low-consuming solvent extraction procedure for simultaneous determination of 34 multiclass pesticides associated to respirable atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) by GC–MS. **Microchemical Journal**, v. 139, p. 424–436, 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.03.023>

NASCIMENTO, M. M.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Pesticides in fine airborne particles: from a green analysis method to atmospheric characterization and risk assessment. **Scientific Reports**, v. 7, n. 2267, p. 1 – 11, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02518-1>

NASCIMENTO, M. M.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Pesticides in the atmospheric environment: an overview on their determination methodologies. **Analytical Methods**, v. 10, p. 4484-4504. 2018. <https://doi.org/10.1039/C8AY01327F>

NOGUEIRA, N. E. *et al.* Currently Used Pesticides in Water Matrices in Central-Western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1476-1487, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000008>

OLIVARES, I. R. B.; LOPES, F. A. Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 109-121, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.004>

PAN **International Consolidated List of Banned Pesticides**. Disponível em: <<http://pan-international.org/pan-international-consolidated-list-of-banned-pesticides-explanatory-note/>> Acessado em: 28 de nov. de 2022.

RAINA, R.; SUN, L. Trace level determination of selected organophosphorus pesticides and their degradation products in environmental air samples by liquid chromatography-positive ion electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 43, p. 323 – 332, 2008. <https://doi.org/10.1080/03601230801941667>

SABARWAL, A.; KUMAR, K.; SINGH, R. P., Hazardous effects of chemical pesticides on human health–Cancer and other associated disorders.

Environmental Toxicology and Pharmacology, v. 63, p. 103–114, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.08.018>

SCHUMMER, C. *et al.* Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME/GC/MS/MS analysis for the monitoring of spatial and temporal variations of atmospheric pesticides in Luxembourg. **Environmental Pollution**, v. 170, p. 88 – 94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.025>

SCHUMMER, C. *et al.* Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 576-584, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.019>

SILVA-BARNI, M. F. *et al.* Spatial and temporal distribution of pesticides and PCBs in the atmosphere using XAD-resin based passive samplers: A case study in the Quequén Grande River watershed, Argentina. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, p. 238–24, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.09.008>

SIOUTAS, C. *et al.* Design and experimental characterization of a PM1 and a PM2.5 personal sampler. **Journal Aerosol Science**, v. 30, p. 693 – 707, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00758-7](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00758-7)

TOMINAGA, M. Y. *et al.* PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in São Paulo City using passive air sampler as part of the Global Monitoring Plan. **Science of The Total Environment**, v. 571, p. 323-331, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.173>

US - EPA. **Compendium Method TO-10A**. Determination of Pesticides And Polychlorinated Biphenyls In Ambient Air Using Low Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling Followed By Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MD), 1999. Disponível em: <[https://www.epa.gov/pcbs/method-10a-determination-pesticides-and-polychlorinated-biphenyls-ambient-air-using-low-volume#:~:text=Polychlorinated%20Biphenyls%20\(PCBs\)-,Method%20TO%2D10A%3A%20Determination%20of%20Pesticides%20and%20Polychlorinated%20Biphenyls%20In,Detector%20Detection%20\(GC%2FMD\)](https://www.epa.gov/pcbs/method-10a-determination-pesticides-and-polychlorinated-biphenyls-ambient-air-using-low-volume#:~:text=Polychlorinated%20Biphenyls%20(PCBs)-,Method%20TO%2D10A%3A%20Determination%20of%20Pesticides%20and%20Polychlorinated%20Biphenyls%20In,Detector%20Detection%20(GC%2FMD))>

US - EPA. **Guidelines for Carcinogen Risk Assessment**. Disponível em <<https://www.epa.gov/risk/guidelines-carcinogen-risk-assessment>> Acessado em: 17 de nov. de 2022.

VAN DEN BERG, F. *et al.* Emission of Pesticides into the Air. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 115, p. 195–218, 1999. <https://doi.org/10.1023/A:1005234329622>

VAN DIJK, H. F. G.; VAN PUL, W. A. J.; DE VOOGT, P. **Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment**.

Amsterdam, The Netherlands SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, 1999.
<http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-1536-2>

VAN PUL, W. A. J. *et al.* The potential for long-range transboundary atmospheric transport. **Chemosphere**, v. 37, n. 1, 113-141, 1998.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00027-7)

VENTURA, F. DE F. *et al.* GC-MS quantification of organophosphorous pesticides extracted from XAD-2 sorbent tube and foam patch matrices. **Analytical Methods**, v. 4, p. 3666, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2AY25568E>

WAITE, D. T. *et al.* Atmospheric concentrations and dry and wet deposits of some herbicides currently used on the Canadian Prairies. **Chemosphere**, v. 58, p. 693–703, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.105>

WAITE, D. T. *et al.* Environmental Concentrations of Agricultural Herbicides in Saskatchewan, Canada: Bromoxynil, Dicamba, Diclofop, MCPA, and Trifluralin. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, p. 1616 – 1628, 2004.
<https://doi.org/10.2134/jeq2004.1616>

WAITE, D. T. *et al.* Environmental Concentrations of Agricultural Herbicides: 2,4-D and Triallate. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 129 – 144, 2002.
<https://doi.org/10.2134/jeq2002.1290>

YAO, Y. *et al.* Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 4339 – 4351, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.039>

YERA, M. B. A. *et al.* Occurrence of Pesticides Associated to Atmospheric Aerosols: Hazard and Cancer Risk Assessments. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1317 - 1326, 2020.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200017>

YERA, M. B. A.; VASCONCELLOS, C. P. Pesticides in the atmosphere of urban sites with different characteristics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 156, p. 559 - 567, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.049>

YUSÀ, V. *et al.* Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 2972–2983, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.02.019>

ZHONG, G. *et al.* Currently used pesticides, hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexanes in the air and seawater of the German Bight (North

Sea). **Environmental Chemistry**, v. 9, p. 405 – 414, 2012.
<https://doi.org/10.1071/EN12065>

ZANCHI, M. M.; MARINS, K.; ZAMONER, A. Could pesticide exposure be implicated in the high incidence rates of depression, anxiety and suicide in farmers? A systematic review. **Environmental Pollution**, v. 331, n. 121888, p. 1 – 27, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121888>

ANEXOS

ANEXO A - Informação técnica. Resina polimérica adsorvente XAD.

Características da resina polimérica adsorvente XAD.

O adsorvente polimérico AMBERLITE XAD4 tem autorização de acordo com o FDA Food Additive Regulation 21 CFR 173.65 - Copolímero de Divinilbenzeno.

Product Information

AMBERLITE XAD RESINA POLIMÉRICA

| RESINA | N CAS | NATUREZA QUÍMICA | DENSIDADE SECA | ÁREA SUPERFICIAL | DIÂMETRO DO PORO MÉDIO | TAMANHO MALHA (MESH) | VOLUME PORO |
|--------|------------|--|----------------|------------------|------------------------|----------------------|-------------|
| XAD-2 | 9060-05-3 | Poliaromático hidrofóbico (momento dipolar 0,3) Usado para remover compostos hidrofóbicos de até 20.000 MW | 1,07 (1,02) | 330 | 90 | 20 to 60 | 0,65 |
| XAD-4 | 37380-42-0 | Poliaromático hidrofóbico (momento dipolar 0,3) Usado para remover pequenos compostos hidrofóbicos, surfactantes; amplamente utilizado na fabricação farmacêutica; usado para remover orgânicos clorados, pesticidas, etc. | 1,08 (1,02) | 725 | 50 | 20 to 60 | 0,98 |

Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/287/103/xad4pis.p>

ANEXO B - Propriedades físico-químicas para os agrotóxicos encontrados.

Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos.

| Agrotóxico | CAS | Classificação | Grupo químico | PF (°C) | PE (°C) | P _v (mmHg) | S(mg L ⁻¹) | Kow pH 7 20 °C Log P |
|-----------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------|---------|---------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| Alacloro | 15972-60-8 | Herbicida | Chloroacetanilide | 41 | 100 | 2,18E-06 | 240 | 3,09 |
| 2,4-D | 94-75-7 | Herbicida | Alkylchlorophenoxy | 138,7 | 273 | 6,75E-08 | 24300 | -0,82 |
| Acefato | 30560-19-1 | Inseticida e pesticida | Organophosphate | 89 | - | 1,70E-06 | 790000 | -0,85 |
| Aldrin | 309-00-2 | Inseticida | Organochlorine | 104 | 145 | 6,40E-05 | 0,027 | 6,5 |
| Alfa BHC | 319-84-6 | Inseticida e acaricida | Organochlorine | 159 | 288 | 4,49E-05 | 2 | 3,82 |
| Alfa endosulfan | 959-98-8 | Inseticida e acaricida | Organochlorine | | 109,2 | 6,22E-05 | 0,32 | 4,74 |
| Atrazina | 1912-24-9 | Herbicida | Triazina | 175,8 | - | 2,92E-07 | 35 | 2,7 |
| Atrazina | 1912-24-9 | Herbicida | Triazina | 175,8 | - | 2,92E-07 | 35 | 2,7 |
| Azametifós | 35575-96-3 | Inseticida | Organophosphate | 89 | - | 3,68E-08 | 1100 | 1,05 |
| Azoxistrobina | 131860-33-8 | Fungicida | Strobilurin Fungicida | 116 | 360 | 8,25E-14 | 6,7 | 2,5 |
| Benfuracarbe | 82560-54-1 | Inseticida e nematicida | Carbamate | - | - | 3,15E-08 | 8,4 | 4,22 |
| Bentazona | 25057-89-0 | Herbicide | Benzothiazinone | 139 | - | 1,28E-07 | 7112 | -0,46 |
| Beta BHC | 608-73-1 | Inseticida e acaricida | Organochlorine | - | - | - | - | - |
| Bifentrina | 82657-04-3 | Inseticida, formicida e acaricida | Pyrethroid | 79,6 | - | 1,34E-07 | 0,001 | 6,6 |
| Buprofezina | 69327-76-0 | Inseticida, Acaricida | Unclassified | 105 | 252 | 3,15E-08 | 0,637 | 4,5 |
| Carbendazim | 10605-21-7 | Fungicida | Benzimidazole | 305 | - | 6,75E-07 | 8 | 1,48 |
| Ciproconazol | 94361-06-5 | Fungicida | Conazole; Triazole | 106,5 | - | 1,95E-08 | 93 | 3,09 |
| Cis Clordano | 57-74-9 | Inseticida | Organochlorine | 106 | - | 9,80E-06 | 0,1 | 2,78 |

| Agrotóxico | CAS | Classificação | Grupo químico | PF (°C) | PE (°C) | Pv(mmHg) | S(mg L ⁻¹) | Kow pH 7 20 °C Log P |
|--------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|---------|---------|----------|------------------------|-------------------------|
| Clomazone | 81777-89-1 | Herbicida | Isoxazolidinone | 33,9 | 281,7 | 2,02E-04 | 1212 | 2,58 |
| Clorantraniliprole | 500008-45-7 | Inseticida | Anthranilic diamide | 209 | - | 4,74E-14 | 0,88 | 2,86 |
| Clorimurrom | 99283-00-8 | Herbicida | Sulfonylurea | - | - | 3,68E-13 | 1200 | 0,11 |
| Clorpirifós | 2921-88-2 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | 42 | - | 1,07E-05 | 1,05 | 4,7 |
| Cresoxim-metil | 143390-89-0 | Fungicida | Strobilurin | 102 | - | 1,72E-08 | 2 | 3,4 |
| Cresoxim-metil | 143390-89-0 | Fungicida | Strobilurin | 102 | - | 1,72E-08 | 2 | 3,4 |
| Delta BHC | 608-73-1 | Inseticida e acaricida | Organochlorine | - | - | - | - | - |
| Diazinon | 333-41-5 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | - | - | 8,98E-05 | 60 | 3,69 |
| Dicromofós | 141-66-2 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | - | - | 6,98E-05 | 1000000 | -0,5 |
| Dieldrin | 60-57-1 | Inseticida | Chlorinated hydrocarbon | 177 | 385 | 1,80E-07 | 0,14 | 3,7 |
| Difenoconazol | 119446-68-3 | Fungicida | Conazole | 82 | 101 | 2,50E-11 | 15 | 4,36 |
| Diflubenzurom | 35367-38-5 | Inseticida | Benzoylphenylurea | 228 | - | 9,00E-11 | 0,08 | 3,89 |
| Dimetaclor | 50563-36-5 | Herbicida | Chloroacetamide | 46,3 | - | 4,80E-06 | 2300 | 2,17 |
| Dimoxistrobina | 149961-52-4 | Fungicida | Strobilurin | 138,9 | - | 4,50E-11 | 4,3 | 3,59 |
| Diquate | 2764-72-9 | Herbicida | Bipyridylum | - | - | 7,50E-09 | 718000 | -4,6 |
| Disulfoton | 298-04-4 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | -25 | - | 5,40E-05 | 25 | 3,95 |
| Diuron | 330-54-1 | Pesticida herbicida | Phenylamide | 157,2 | - | 8,62E-09 | 35,6 | 2,87 |
| <u>Diuron</u> | 330-54-1 | Pesticida herbicida | Phenylamide | 157,2 | - | 8,62E-09 | 35,6 | 2,87 |
| Endosulfan sulfato | 1031-07-8 | Metabolito | Unclassified | - | - | - | 0,48 | 3,66 |
| Endrin aldehído | 72-20-8 | Inseticida, rodenticida | Organochlorine | 200 | - | 1,50E-12 | 0,24 | 3,2 |
| Endrin cetona | 465-73-6 | Inseticida | Cyclodiene | 240,6 | - | 4,40E-05 | 0,014 | 6,75 |
| Epoxiconazol | 135319-73-2 | Fungicida | Triazole | 136,2 | 310 | 2,62E-09 | 7,1 | 3,3 |
| Espinosade | 168316-95-8 | Inseticida | Micro-organism derived | 136 | 225 | 7,50E-11 | 7,6 | 4,1 |

| Agrotóxico | CAS | Classificação | Grupo químico | PF (°C) | PE (°C) | P _v (mmHg) | S(mg L ⁻¹) | Kow pH 7 20 °C Log P |
|--------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------|---------|---------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| Etefom | 16672-87-0 | Regulador crescimento | Ethylene emitter | 73 | - | 7,50E-07 | 1000000 | -1,89 |
| Etiofencarb | 29973-13-5 | Inseticida | Carbamate | 34 | - | 3,75E-06 | 1900 | 2,04 |
| Etoprofós | 13194-48-4 | Inseticida, Nematicida | Organophosphate | 70 | 244 | 5,85E-05 | 1300 | 2,99 |
| Fempropimorfe | 67564-91-4 | Fungicida | Morpholine Fungicida | 44 | - | 2,93E-06 | 4,32 | 4,5 |
| Fenamidona | 161326-34-7 | Fungicida | Imidazole | 136,8 | - | 2,55E-09 | 7,8 | 2,8 |
| Fenitrothion | 122-14-5 | Inseticida | Organophosphate | 1 | - | 5,07E-06 | 19 | 3,32 |
| Fenpiroximato | 134098-61-6 | Acaricida | Pyrazolium | 102 | - | 6,91E-08 | 0,021 | 5,7 |
| Flutriafol | 76674-21-0 | Fungicida | Triazole; Conazole | 130 | - | 3,00E-10 | 95 | 2,3 |
| Furatiocarbe | 65907-30-4 | Inseticida | Carbamate | - | 250 | 2,92E-08 | 11 | 4,6 |
| Glifosato | 1071-83-6 | Pesticida, herbicida | Organophosphate | 189,5 | - | 9,82E-08 | 1000000 | -6,28 |
| Heptacloro | 76-44-8 | Inseticida | Organochlorine | 95 | 135 | 4,00E-04 | 0,056 | 5,44 |
| Heptacloro epoxido | 1024-57-3 | Metabolito | Unclassified | - | - | - | 0,2 | 4,98 |
| Hexitiazoxi | 78587-05-0 | Acaricida | Carboxamide | 105,4 | 222 | 9,98E-09 | 0,1 | 2,67 |
| Imazamox | 114311-32-9 | Herbicide | Imidazolinone | 166 | - | 9,98E-09 | 626000 | 5,36 |
| Imidacloprido | 138261-41-3 | Inseticida | Neonicotinoid; Guanidine | 144 | - | 3,00E-13 | 610 | 0,57 |
| Indoxacarbe | 173584-44-6 | Inseticida, cupinicida e formicida | Oxadiazine | 88,1 | - | 7,35E-11 | 0,2 | 4,65 |
| Iprodiona | 36734-19-7 | Fungicida | Dicarboximide | 134 | - | 3,75E-09 | 6,8 | 3 |
| lambda cialotrin | 91465-08-6 | Inseticida | Pyrethroid | 49,2 | - | 1,50E-09 | 0,005 | 5,5 |
| Lindano | 58-89-9 | Inseticida e acaricida | Organochlorine | 112,9 | 323,4 | 3,30E-05 | 8,52 | 3,5 |
| Malation | 121-75-5 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | -20 | - | 2,32E-05 | 148 | 2,75 |
| Mefosfolam | 950-10-7 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | - | 120 | 3,18E-05 | 57 | 1,04 |

| Agrotóxico | CAS | Classificação | Grupo químico | PF (°C) | PE (°C) | Pv(mmHg) | S(mg L ⁻¹) | Kow pH 7 20 °C Log P |
|-------------------|-------------|---------------------------|--------------------------------------|---------|---------|----------|------------------------|-------------------------|
| Metalaxil | 57837-19-1 | Fungicida | Anilide | 72 | - | 5,63E-07 | 8400 | 1,75 |
| Metolacoloro | 51218-45-2 | Herbicida | Chloroacetamide | -62,1 | - | 1,28E-05 | 530 | 3,4 |
| Metomil | 16752-77-5 | Inseticida e acaricida | Carbamate | 79,6 | - | 5,40E-06 | 55000 | 0,09 |
| Metoxiclor | 72-43-5 | Inseticida | Organochlorine | 87 | - | 6,00E-07 | 0,1 | 5,83 |
| Molinato | 2212-67-1 | Herbicida | Thiocarbamate | -25 | 278 | 0,00375 | 1100 | 2,86 |
| Mp, DDD | 72-54-8 | Inseticida | Organochlorine | 110 | 350 | 1,35E-06 | 0,09 | 6,02 |
| Ometoato | 1113-02-6 | Inseticida, Acaricida | Organophosphate | -28 | 135 | 1,43E-05 | 500000 | -0,9 |
| Paraquat | 4685-14-7 | Herbicida | Bipyridylum | - | - | 7,50E-08 | 620000 | -4,5 |
| Paration | 56-38-2 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | 6,1 | 375 | 6,68E-06 | 12,4 | 3,83 |
| Paration metil | 298-00-0 | Inseticida | Organophosphate | 35,5 | - | 1,50E-06 | 55 | 3 |
| Pencicuirom | 66063-05-6 | Fungicida | Phenylurea | 132 | 286 | 3,08E-09 | 0,3 | 4,68 |
| Penoxsulam | 219714-96-2 | Herbicida | Triazopyrimidine | 212 | - | 1,87E-16 | 408 | -0,602 |
| Permetrina1 | 54774-46-8 | Inseticida | Pyrethroid | - | 465,9 | - | - | - |
| Permetrina2 | 65731-84-2 | Inseticida | Pyrethroid | 63 | 253 | 1,70E-07 | 0,9 | 5,8 |
| Cis-permetrina | 52315-07-8 | Inseticida e formicida | Pyrethroid | 41,2 | - | 5,25E-08 | 0,2 | 5,55 |
| Picoxistrobina | 117428-22-5 | Fungicida | Strobilurin type- methoxyacrylate | 75 | - | 4,12E-08 | 3,1 | 3,6 |
| Pirazofós | 13457-18-6 | Fungicida | Phosphorothiolate | 51,5 | - | 1,65E-06 | 4,2 | 3,8 |
| Pirimetanil | 53112-28-0 | Fungicida | Anilinopyrimidine Fungicida | 96 | - | 8,25E-07 | 110 | 2,84 |
| Pirimicarbe | 23103-98-2 | Inseticida | Dimethylcarbamate | 92 | 325 | 3,23E-07 | 3100 | 1,7 |
| Pirimifós etílico | 23505-41-1 | Inseticida, Acaricida | Organophosphate | 15 | - | 5,10E-07 | 93 | 4,85 |

| Agrotóxico | CAS | Classificação | Grupo químico | PF (°C) | PE (°C) | P _v (mmHg) | S(mg L ⁻¹) | Kow pH 7 20 °C Log P |
|--------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|---------|---------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| Pirimifós-metílico | 29232-93-7 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | 20,8 | - | 1,50E-08 | 11 | 4,2 |
| Pp, DDE | 72-55-9 | Metabolito | Organochlorine | 89 | 336 | - | 0,12 | 6,51 |
| Pp, DDT | 50-29-3 | Inseticida | Organochlorine | 109 | - | - | 0,025 | 6,91 |
| Profenofós | 41198-08-7 | Inseticida, Acaricida | Organophosphate | - | - | 1,90E-06 | 28 | 1,7 |
| Propiconazol | 60207-90-1 | Fungicida | Triazole; Conazole | -23 | - | 4,20E-08 | 150 | 3,72 |
| Quizalofope-P | 100646-51-3 | Herbicida | Aryloxyphenoxypropionate | 75 | - | 8,25E-10 | 0,61 | 4,61 |
| Sulfotep | 3689-24-5 | Inseticida e acaricida | Organophosphate | - | - | 0,0001 | 10 | 3,99 |
| Tebuconazol | 107534-96-3 | Fungicida | Triazole | 105 | - | 9,75E-09 | 36 | 3,7 |
| Tebufenpirade | 119168-77-3 | Acaricida | Pyrazolium | 65 | - | 1,20E-08 | 2,39 | 4,93 |
| Tetraconazol | 112281-77-3 | Fungicida | Triazole; Conazole | -29 | - | 1,35E-07 | 157 | 3,56 |
| Tiametoxam | 153719-23-4 | Inseticida | Neonicotinoid | 139,1 | - | 4,95E-11 | 4100 | -0,13 |
| Trans Clordano | 57-74-9 | Inseticida | Organochlorine | 106 | - | 9,75E-06 | 0,1 | 2,78 |
| Trifloxistrobina | 141517-21-7 | Fungicida | Strobilurin | 73 | - | 2,55E-09 | 0,61 | 4,5 |
| β-ciflutrina | 1820573-27-0 | Inseticida e pesticida | Pyrethroid | 82 | - | 2,10E-10 | 0,0019 | 5,85 |

Fonte: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm>

ANEXO C - Artigos Publicados



DOI: 10.53660/CONJ-1919-2Q13

Os agrotóxicos na atmosfera e sua ausência nas políticas públicas de qualidade do ar**Pesticides in the atmosphere and their absence in public air quality policies**

Edson Henrique Gaspar Massi^{1*}, Victor Pontes Piracelli¹, Pimperelli Jonco dos Santos², Luana Floriano², Renato Zanella², Maria Cristina Solci¹

RESUMO

A determinação de agrotóxicos no ar é um tema transversal e para que sejam subsidiadas políticas públicas ambientais e de saúde é necessário o fomento de estudos das áreas técnico-científicas contribuindo para o fortalecimento dos sistemas normativos. Assim, o presente artigo apresenta a determinação de agrotóxicos presentes no material particulado fino atmosférico coletados em área urbana de Ibiporã, norte do Estado do Paraná. Utilizando a cromatografia gasosa e líquida acopladas à espectrometria de massas em série foram confirmadas a presença de permetrina, picoxistrobina, atrazina, azametifós, benfuracarbe, cresoxim-metilico, clomazone, clorraniliprole, dicotofós, dimoxistrobina, espinosade D, etiofencarbe, fenamidona e fenpiroximato-(E). As concentrações médias totais dos agrotóxicos somaram 1,1 e 0,7 ng m⁻³ para setembro e novembro, respectivamente. Os resultados, em conjunto com outros estudos, poderão subsidiar políticas públicas de qualidade do ar englobando os agrotóxicos, objetivando a proteção da saúde ambiental e humana.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Ar; Políticas públicas; Saúde ambiental; Saúde humana.

ABSTRACT

The determination of pesticides in the air is a cross-cutting theme and for them to be subsidized environmental and health public policies, it is necessary to promote studies in the areas of contributing to the strengthening of regulatory systems. Thus, this article presents the determination of pesticides present in atmospheric fine particulate matter collected in an urban area of Ibiporã, northern Paraná State. Using gas and liquid chromatography coupled to serial mass spectrometry were confirmed the presence of permethrin, picoxystrobin, atrazine, azamephyphos, benfuracarbe, cresoxim-methyl, clomazone, chlorantraniliprole, dirotofos, dimoxystrobin, synosade D, etiofencarb, phenamidone and phenpiroxime-(E). The total mean concentrations of pesticides totaled 1,1 and 0,7 ng m⁻³ september and november, respectively. The results, together with other studies, may subsidize public policies of air quality encompassing pesticides, aiming at the environmental and human health protection.

Keywords: [Pesticides; Air; Public policies; Environmental health; Human health.]

¹ Instituição de afiliação 1. Universidade Estadual de Londrina

*E-mail: edsonmassi@gmail.com

² Instituição de afiliação 2. Universidade Federal de Santa Maria



DOI: 10.53660/CLM-1894-23M79

We breathe pesticides: the presence of contaminants of the breathable and inhalable fractions of atmospheric particulate matter

Respiramos agrotóxicos: a presença de contaminantes das frações respirável e inalável do material particulado atmosférico

Received: 2023-07-15 | Accepted: 2023-08-18 | Published: 2023-08-22

Victor Pontes Piracelli

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0500-2019>
 Universidade Estadual de Londrina, Brasil
 E-mail: piracelli@uel.br

Luana Floriano

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9268-9324>
 Universidade Federal de Santa Maria, Brasil
 E-mail: luanaflorianoqmc@gmail.com

Renato Zanella

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5971-1785>
 Universidade Federal de Santa Maria, Brasil
 E-mail: renato.zanella@ufsm.br

Maria Cristina Solci

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6643-7059>
 Universidade Estadual de Londrina, Brasil
 E-mail: solci@uel.br

ABSTRACT

Atmospheric air contamination by pesticides present in particulate matter is considered ubiquitous and can be found in different regions of the world. Atmospheric particulate matter can be collected by separating the fine from the coarse particles, simulating the action in the respiratory tract. The presence of pesticides in particulate matter fractionated by size was investigated in a peri-urban region, where agriculture is intense. Weekly samples were obtained using a cascade impactor. The gravimetric determination was obtained using an ultra-analytical balance. Identification and quantification of pesticides were obtained using UHPLC-MS/MS for 105 pesticides. The average concentration of total PM of $25.2 \mu\text{g m}^{-3}$ and maximum concentration of $44.2 \mu\text{g m}^{-3}$ were obtained. Azoxystrobin, carbendazim, chlorimuron, difenoconazole, diflubenzuron, ethephon, metolachlor, pyraclostrobin and trifloxystrobin were determined in the inhalable fraction (2.5 to $10.0 \mu\text{m}$). In the fine fraction (1.0 to $2.5 \mu\text{m}$) carbendazim, ethephon, metolachlor and trifloxystrobin were determined and in the 0.5 to $1.0 \mu\text{m}$ fraction, clomazone, ethoprophos, fenpropimorph, metalaxyl, pyrimethanil and propoxur were determined. Cyproconazole and metolachlor were determined in the $<0.25 \mu\text{m}$ range and acephate was found in the coarse and fine ranges. The population in the region is exposed to possible risks when breathing particulate matter containing pesticides. These studies are essential to support public policies and more sustainable agricultural practices, promoting food security and environmental protection.

Keywords: Fine particulate matter; Coarse particulate matter; Pesticides; LC-MS/MS; Sioutas
