



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LAURA FERNANDA CONDOTA BORBA DE SOUZA

**DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE
ÁGUA DE MANANCIAL E DE ABASTECIMENTO PÚBLICO
DO MUNICÍPIO DE LONDRINA, PARANÁ, BRASIL**

LAURA FERNANDA CONDOTA BORBA DE SOUZA

**DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE
ÁGUA DE MANANCIAL E DE ABASTECIMENTO PÚBLICO
DO MUNICÍPIO DE LONDRINA, PARANÁ, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência Animal do Centro de Ciências Agrárias (área de concentração: Sanidade Animal) da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Roberta Lemos Freire

Co-orientadora: Profa. Dra. Cassiana C. Montagner Raimundo.

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Souza, Laura Fernanda Condota Borba de.

Determinação de agrotóxicos em amostras de águas de manancial e de abastecimento público no município de Londrina, Paraná, Brasil : Souza / Laura Fernanda Condota Borba de Souza. - Londrina, 2016.
79 f. : il.

Orientador: Roberta Lemos Freire.
(dissertação) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Teor de pesticidas - Teses. 2. Ecologia agrícola - Teses. 3. Aspectos ambientais - Teses. 4. Água potável - Teses. I. Freire, Roberta Lemos. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal. III. Título.

LAURA FERNANDA CONDOTA BORBA DE SOUZA

**DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE
MANANCIAL E DE ABASTECIMENTO PÚBLICO DO MUNICÍPIO DE
LONDRINA, PARANÁ, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência Animal do Centro de Ciências Agrárias (área de concentração: Sanidade Animal) da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

COMISSÃO EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Lemos Freire
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Vanerli Beloti
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 22 de janeiro de 2016.

O presente trabalho foi realizado nos Laboratório de Toxicologia Veterinária do Departamento de Medicina Veterinária Preventiva, Laboratório de Desenvolvimento de Instrumentação e Automação Analítica do Departamento de Química e Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina e no Laboratório de Química Ambiental da Universidade de Campinas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência Animal pelo Programa de Pós Graduação em Ciência Animal (Área de concentração: Sanidade Animal), sob orientação da Profa. Dra. Roberta Lemos Freire e co-orientação da Profa. Dra. Cassiana C. Montagner Raimundo.

Os recursos financeiros para o desenvolvimento do projeto foram obtidos junto aos órgãos de fomento à pesquisa, abaixo relacionados:

1. CAPES – Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior/MEC.
2. FUNASA – Fundação Nacional de Saúde (Convênio 313/2012)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por todas as oportunidades colocadas em minha vida. Espero estar aproveitando para me tornar um espírito melhor a cada dia.

À minha família, por ter me estimulado a correr atrás dos meus objetivos e ter sido base de toda minha educação e formação. Agradeço pelo amor, pelo carinho, pela paciência e por terem me ajudado a superar a saudade. Apesar da distância, vocês sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu querido marido, *Henrique*, pelo amor e dedicação, pela paciência para aguentar meu mau humor nos dias de estresse.

Agradeço à Profa. *Roberta Lemos Freire*, pessoa incrível e de enorme coração, que confiou no meu trabalho e me apoiou nos momentos de dificuldade, sempre me estimulando e encorajando. Obrigada por tudo!

Agradeço à Profa. *Daisy Pontes Netto*, que me apresentou a Toxicologia, juntamente com a nossa técnica aposentada, Dona Cida. Desde os tempos de estagiária, foram me mostrando a Toxicologia e pelos momentos de risadas, de choros e de aprendizado.

Às professoras *Karina Flaiban*, *Mara Balarin* e *Alice Alfieri*, pelas conversas ao longo dos anos de residência e mestrado, pelo apoio e incentivo diários.

À professora *Emília Kuroda*, por ter me acolhido em seu laboratório, ter disposição a me ajudar nessa pesquisa e dedicação.

À professora *Cassiana Raimundo* e *Cristiane Vidal*, que abriram as portas do laboratório para a realização das minhas análises e por toda a ajuda e paciência, para explicar o difícil mundo da cromatografia para uma simples veterinária.

À professora *Marta Benassi*, pelas aulas de cromatografia durante o mestrado. Sem essas aulas, eu ainda teria medo de olhar para um cromatograma!

Ao meu colega de residência *Daniel Horta*, pelas muitas horas de risada (mesmo nas horas de faxina!) e pelo apoio ao longo do mestrado.

Às técnicas *Eliana Pereira* e *Kerlei Médici*, que sempre me estimularam e me apoiaram nas dificuldades.

Ao meus sogros, Helio, Soraia, Ruth e Emílio, que me estimularam a seguir em frente.

Aos estagiários do laboratório de Toxicologia: meu irmão *Angelo* (está sempre sob minha supervisão!), *Kaic Dela Coleta* e *Lorena Garcia*. Vocês moram no meu coração!

À *Mariana Bortolazzi*, que me ajudou ao longo das coletas, pelas divertidas, conversas e risadas durante o preparo da amostra. Também agradeço pela ajuda com a parte química.

À professora Suzana Nixdorf, por ter me acolhido em seu laboratório durante a fase experimental do meu projeto, sua ajuda foi muito importante!

Aos meus alunos de Toxicologia, que me fazem estudar cada dia mais para ensinar a eles que é a disciplina mais legal da faculdade (eu acho!).

Agradeço aos meus cães *Khadija*, *Zezé* e *Zeus*, que faleceram enquanto eu estava em Londrina. Espero que tenham entendido a minha falta. Ao meu cães *Fred* e *Catarina*, sinto a falta de vocês. Ao *Al Capone*, que nos deixou na semana da seleção do mestrado e que acompanhou meus estudos para a seleção. E ao *Lugano* e a *Amarula*, que me rendem boas risadas aqui em Londrina.

*“Os agrotóxicos devem ser utilizados
com a precisão de um bisturi,
E não como uma foice”
(autor desconhecido)*

*“Quando a última árvore tiver caído,
Quando o último rio tiver secado,
Quando o último peixe for pescado,
Vocês vão entender que dinheiro não se come”
(Greenpeace)*

SOUZA, Laura Fernanda Condota Borba de. **Determinação de agrotóxicos em amostras de águas de manancial e de abastecimento público no município de Londrina, Paraná, Brasil.** 79f. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

A água é o elemento fundamental para a vida e a manutenção de mananciais e de reservas hídricas sendo de extrema importância para a saúde pública. O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo e com isso, a exposição humana e animal é crescente, pois mesmo em baixas concentrações esses compostos podem ser nocivos à saúde. A utilização inadequada ou exagerada de agrotóxicos é uma das causas de contaminação hídrica em todo o mundo. Os agrotóxicos são amplamente utilizados com a finalidade de controlar pragas e podem gerar resíduos e subprodutos tóxicos nocivos à saúde humana e animal. O objetivo deste trabalho foi pesquisar a presença dos agrotóxicos ametrina, atrazina, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, clomazona, clorpirifós, diuron, hexazinona, imidacloprido, malation, simazina, tebuconazole e tebutiuron em amostras de água de manancial e de abastecimento público proveniente do município de Londrina, Paraná, Brasil. Foram coletadas 16 amostras de água de manancial e 16 amostras de água tratada quinzenalmente, por um período de oito meses. As amostras foram concentradas em cartuchos de Extração em Fase Sólida (SPE) de 3 mL C-18 de 500mg (Phenomenex®). A determinação dos agrotóxicos foi realizada utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (LC-MS/MS), com fonte de ionização por electrospray (ESI), utilizando-se uma coluna analítica de fase reversa Zorbax SB-C18 e fase móvel composta de metanol e água ultra pura, em pH ajustado com ácido fórmico a uma vazão de 0,3 mL/min. Nas amostras de água de manancial, foram detectados os compostos atrazina (68%), azoxistrobina (93%), carbendazim (87%), diuron (62%), imidacloprid (93%) e simazina (18%). Os compostos quantificados em amostras de água de manancial foram atrazina (12%), azoxistrobina (93%), carbendazim (56%) e imidacloprid (25%). Nas amostras de água para abastecimento público, foram detectados os compostos atrazina (87%), azoxistrobina (93%), carbendazim (6%), diuron (75%), imidacloprid (93%) e simazina (18%). Os compostos quantificados nas amostras de água para abastecimento público foram atrazina (25%), azoxistrobina (87%), carbendazim (6%) e imidacloprid (12%). Alguns dos compostos estudados são contemplados pela legislação brasileira (Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde ou Resolução Conama 357/2005 do Ministério do Meio Ambiente), no entanto as concentrações determinadas neste trabalho foram menores que os valores máximos permitidos para cada composto.

Palavras-chave: LC-MS/MS. Resíduos. Pesticidas. Recursos hídricos. Contaminação. Inseticida. Herbicida. Fungicida.

SOUZA, Laura Fernanda Condota Borba de. **Determination of pesticides in surface water and public supply in Londrina.** 79p. 2016. Dissertation (Master em Science Animal) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

Water is a fundamental factor to life and the maintenance of wellsprings and hydric stock is extremely important to promote public health. Brazil is the world's major pesticides consumer and therefore human and animal exposure is increasing, through the fact that even low concentration of these compounds may be harmful to health. The inadequate or exaggerate use pesticides is one of many causes of hydric contamination around the world. Pesticides are widely used with the purpose to eliminate weeds and might generate wastes and toxic by-products harmful to human and animal health. The objective of this research was identify the presence of pesticides as ametrine, atrazine, azoxystrobin, carbendazin, carbofuran, clomazone, chlorpirifos, diuron, hexazinone, imidacloprid, malathion, simazine, tebuconazole and tebutiuron on surface water samples and drinking water samples from the city of Londrina, Paraná State, Brazil. There were collected 16 surface water samples (1 litter each) fortnightly, through an eight month season, using Solid Phase Extraction (SPE) with 3 mL C-18 de 500mg cartridges. Pesticides determination were realized using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), with electrospray source of ionization (ESI), using mobile phase of methanol and ultra-pure water , on adjusted pH with formic acid and solid phase with reversed phase Zorbax SB-C18 column. At the samples on source water, there were detected the compounds atrazine (68%), azoxystrobin (93%), carbendazim (87%), diuron (62%), imidacloprid (93%) and simazine (18%). The compounds quantified on wellspring water were atrazine (12%), azoxystrobin (93%), carbendazim (56%) and imidacloprid (25%). At the public sourcing water, were detected the compounds atrazine (87%), azoxystrobin (93%), carbendazim (6%), diuron (75%), imidacloprid (93%) and simazine (18%). The compounds quantified on public sourcing water were atrazine (25%), azoxystrobin (87%), carbendazim (6%) and imidacloprid (12%). Some of the studied compounds are restricted by Brazilian legislation, although the concentrations determined in this research were inferior that maximum concentrations allowed to each compound.

Keywords: LC-MS/MS. Surface water. Drinking water. Pesticides. Water resources. Contamination. Insecticide. Herbicide. Fungicide.

LISTA DE FIGURAS DA REVISÃO

Figura 1 -	Disponibilidade de água no mundo.	18
Figura 2 -	Contribuição média anual de água doce das regiões hidrográficas brasileiras, em km ³	19
Figura 3 -	Distribuição dos recursos hídricos, da superfície e da população – em % do total do Brasil.	20
Figura 4-	Consumo de agrotóxicos no Brasil ao longo dos anos 2000 a 2013	22
Figura 5 -	Produtividade na cultura do milho e da soja e saúde do trabalhador rural no Brasil, 1985 a 2006.	23
Figura 6 -	Gráfico da proporção de agrotóxicos comercializados por classes de periculosidade ambiental no Brasil, durante o período de 2009 a 2012	23
Figura 7 -	Contaminação do meio ambiente por agrotóxicos	25

LISTA DE QUADROS DA REVISÃO

Quadro 1-	Classificação da toxicidade dos agrotóxicos em função da DL50.....	29
Quadro 2 -	Classificação de periculosidade ambiental dos agrotóxicos utilizados no Brasil	30
Quadro 3 -	Aumento da venda de agrotóxicos, durante os anos de 2009 a 2012, no Brasil	31

LISTA DE TABELAS DA REVISÃO

Tabela 1-	Dados químicos, classificação toxicológica e de periculosidade ambiental e ingestão diária aceitável dos inseticidas estudados	32
Tabela 2 -	Dados químicos, classificação toxicológica, de periculosidade ambiental e ingestão diária aceitável dos herbicidas estudados.....	36
Tabela 3 -	Dados químicos, classificação toxicológica, de periculosidade ambiental e ingestão diária aceitável dos fungicidas estudados.....	41

LISTA DE FIGURAS DO ARTIGO

Figura 1 -	Bacia Tibagi no Estado do Paraná.....	49
Figura 2 -	Normais climatológicas de precipitação (1961 – 1990) e média de pluviosidade ocorrida nos meses de dezembro de 2014 a julho de 2015.....	59

LISTA DE QUADROS DO ARTIGO

Quadro 1 - Características físicas e químicas dos agrotóxicos estudados	51
---	----

LISTA DE TABELAS DO ARTIGO

Tabela 1:	Métodos e equipamentos utilizados nas análises dos parâmetros físico-químicos	50
Tabela 2:	Parâmetros de aquisição para cada agrotóxico em equipamento LC-MS/MS	53
Tabela 3 –	Parâmetros instrumentais utilizados para o desenvolvimento do método analítico em LC-MS/MS	53
Tabela 4:	Resultados das mensurações dos parâmetros físicos químicos das amostras de água de manancial e de abastecimento público, de dezembro de 2014 a julho de 2015.....	54
Tabela 5 –	Frequência de detecção, concentrações mínima, máxima e média e os limites de detecção e de quantificação para os agrotóxicos analisados em 16 amostras de água de manancial e 16 para abastecimento público coletadas em Londrina, PR, de dezembro de 2014 a julho de 2015	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANA	Agência Nacional de Águas
CAS	Número de referência de compostos e substâncias adotados pelo Chemical Abstract Service
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloro-Etano
DL50	Dose Média Letal
DPR	Department of Pesticide Regulation
ESI	Ionização por Electrospray
ETA	Estação de Tratamento de Água
FAO	Food and Agriculture Organization
FDA	Food and Drug Administration
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
HPLC/UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de ultravioleta
HPLC/DAD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo diodos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kow	Coeficiente de partição octanol-água
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em sequencial
LD	Limite de Detecção do Método
LQ	Limite de Quantificação do Método
ND	Não Detectado
NOAEL	Nível de Efeito Adverso Não Detectado
MRM	Monitoramento de Múltiplas Reações
pKa	Constante de equilíbrio de ionização ácido
pKb	Constante de equilíbrio de ionização base

PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
PPA	Potencial de Periculosidade Ambiental
PR	Paraná
PV	Pressão de vapor
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SINITOX	Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas
SPE	Extração em Fase Sólida
UE	União Européia
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

REVISÃO: CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL	16	
1	Introdução	16
2	Água: distribuição e legislação no Brasil	18
3	Uso de agrotóxicos na agricultura	21
4	Trajatória e o impacto dos agrotóxicos no ambiente	25
5	Caracterização dos agrotóxicos	28
6	Inseticidas	32
6.1	<i>Carbofurano</i>	32
6.2	<i>Imidacloprido</i>	33
6.3	<i>Clorpirifós</i>	34
6.4	<i>Malation</i>	34
7	Herbicidas	36
7.1	<i>Ametrina</i>	36
7.2	<i>Atrazina</i>	37
7.3	<i>Clomazona</i>	38
7.4	<i>Diuron</i>	38
7.5	<i>Hexazinona</i>	39
7.6	<i>Simazina</i>	39
7.7	<i>Tebutiuron</i>	40
8	Fungicidas	41
8.1	<i>Azoxistrobina</i>	41
8.2	<i>Carbendazim</i>	42
8.3	<i>Tebuconazol</i>	42
OBJETIVOS	44	
<i>Objetivo Geral</i>	44	
<i>Objetivos Específicos</i>	44	

ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO - DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE MANANCIAL E DE ABASTECIMENTO PÚBLICO DO MUNICÍPIO DE LONDRINA, PARANÁ, BRASIL	45
Resumo	46
Abstract	47
Introdução	47
Material e Métodos	48
1 <i>Local do Estudo e caracterização da região</i>	48
2 <i>Amostragem</i>	49
3 <i>Parâmetros físico- químicos</i>	49
4 <i>Seleção dos pesticidas</i>	50
5 <i>Reagentes e padrões</i>	50
6 <i>Extração em Fase Sólida (SPE)</i>	51
6 <i>Determinação dos agrotóxicos por LC-MS/MS</i>	52
Resultados e Discussão	54
Conclusão	60
Agradecimentos	60
Conflito de interesses	60
Referências	61
CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICES	79
Apêndice 1 - Resultados das concentrações de agrotóxicos detectadas nas amostras de água de manancial e de abastecimento público de Londrina, PR, durante os meses de dezembro/2014 a julho/2015	79

REVISÃO: CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL

1. Introdução

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, utilizados nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais. No Brasil, estes compostos foram introduzidos a partir da Revolução Verde, com o objetivo de auxiliar na otimização da produção agrícola, juntamente com a introdução de novas tecnologias que aumentaram a produtividade (BRASIL, 2015; BORSOI et al., 2014).

A agricultura brasileira é altamente dependente do uso de agrotóxicos e seus malefícios muitas vezes são desconsiderados em vista dos benefícios econômicos que estes compostos proporcionam. Diversos estudos têm demonstrado os riscos relacionados à utilização destes compostos químicos, principalmente no que se relaciona a contaminação ambiental e para a saúde pública (CARNEIRO et al., 2012).

A utilização incorreta ou excessiva são os principais fatores que preocupam as autoridades de saúde no país, uma vez que resíduos de agrotóxicos são frequentemente detectados em amostras de água e alimentos. A aplicação de agrotóxicos na agricultura além de gerar resíduos nos alimentos, ainda pode ocasionar a contaminação hídrica ocasionada pela lixiviação destes compostos aplicados, bem como através de outros mecanismos físicos e biológicos (RIBEIRO; DORES, 2013).

Conforme a população aumenta, aumenta-se também a necessidade de produção de alimentos. A manutenção da agricultura exige uma grande quantidade de fornecimento hídrico e geralmente as áreas agricultáveis estão próximas à rios e lagos, o que favorece a sua contaminação. Uma vez que a água favorece a integração de diversos ecossistemas e é o destino principal de grande parte dos agrotóxicos, a sua contaminação se torna um fator de extrema importância (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011; BORTOLUZZI et al., 2006).

Além dos prováveis problemas ocasionados pelos agrotóxicos ao homem, como alterações neurológicas, endócrinas, mutagênicas e cancerígenas, a contaminação ambiental tem acarretado efeitos adversos a diferentes ecossistemas, principalmente os aquáticos, sendo relacionados a diversas alterações na biota aquática (JIANG et al., 2015; CASSAL et al., 2014; SILVA, 2013; CARNEIRO et al., 2012; SINITOX, 2010).

O estado do Paraná possui extensa área de agricultura, com plantio de diversas culturas como soja, milho, trigo, feijão, cana de açúcar e pastagens e atualmente é um dos estados com maior utilização de agrotóxicos do Brasil. Possui importantes bacias hidrográficas, dentre as quais se destaca a Bacia Hidrográfica do Tibagi, de extrema importância para a região norte do estado (PARANÁ, 2015; MEDRI et al., 2002).

Estudos relacionados ao monitoramento dos recursos hídricos ainda são pouco frequentes, mas se mostram de extrema necessidade para avaliação da qualidade das águas superficiais e profundas, assim como também da água utilizada para o abastecimento público, a fim de se obter maiores informações sobre o destino dos agrotóxicos e seus efeitos nas diferentes populações expostas.

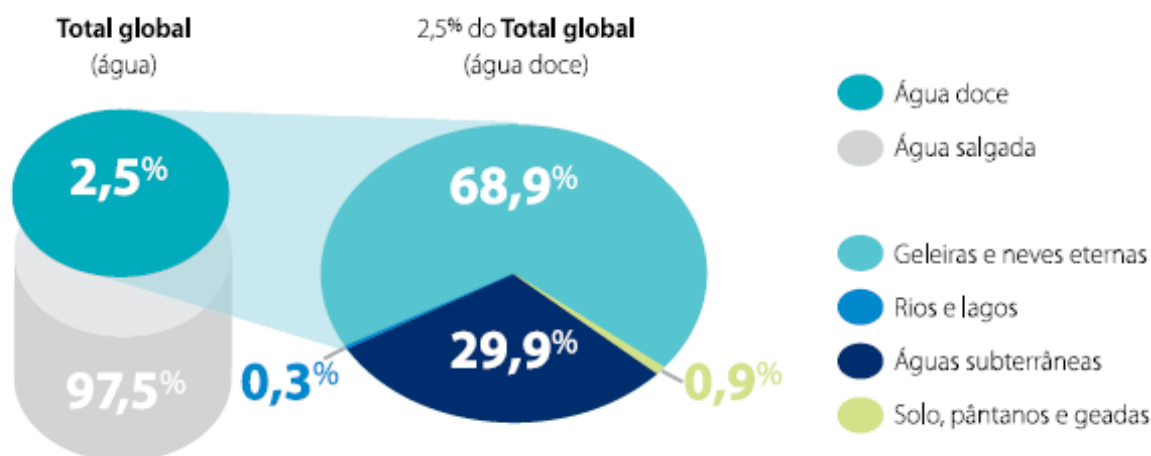
2. Água: distribuição e legislação no Brasil

A água é um elemento fundamental para a manutenção da vida no planeta, principalmente por estar diretamente relacionada às necessidades básicas dos organismos, bem como para o desenvolvimento de atividades econômicas e sociais (PESSOA, 2013).

Muito provavelmente, a água seja o único recurso natural relacionado a todos os aspectos da evolução da civilização humana, uma vez que está ligada ao desenvolvimento agrícola e industrial do planeta. É um componente essencial, por estar presente nas reações bioquímicas dos seres vivos, ser meio para a vida de diversas espécies da flora e fauna, bem como é elemento de valores sociais, culturais e fator de produção de diversos bens de consumo (GOMES, 2011).

De toda a água disponível no planeta Terra, 97,5% é salgada. Dos 2,5% da água doce do planeta, apenas 1% é disponível para ser utilizada pelo homem de maneira economicamente viável (Figura 1) (GOMES, 2008; MMA, 2005).

Figura 1 - Disponibilidade de água no mundo.

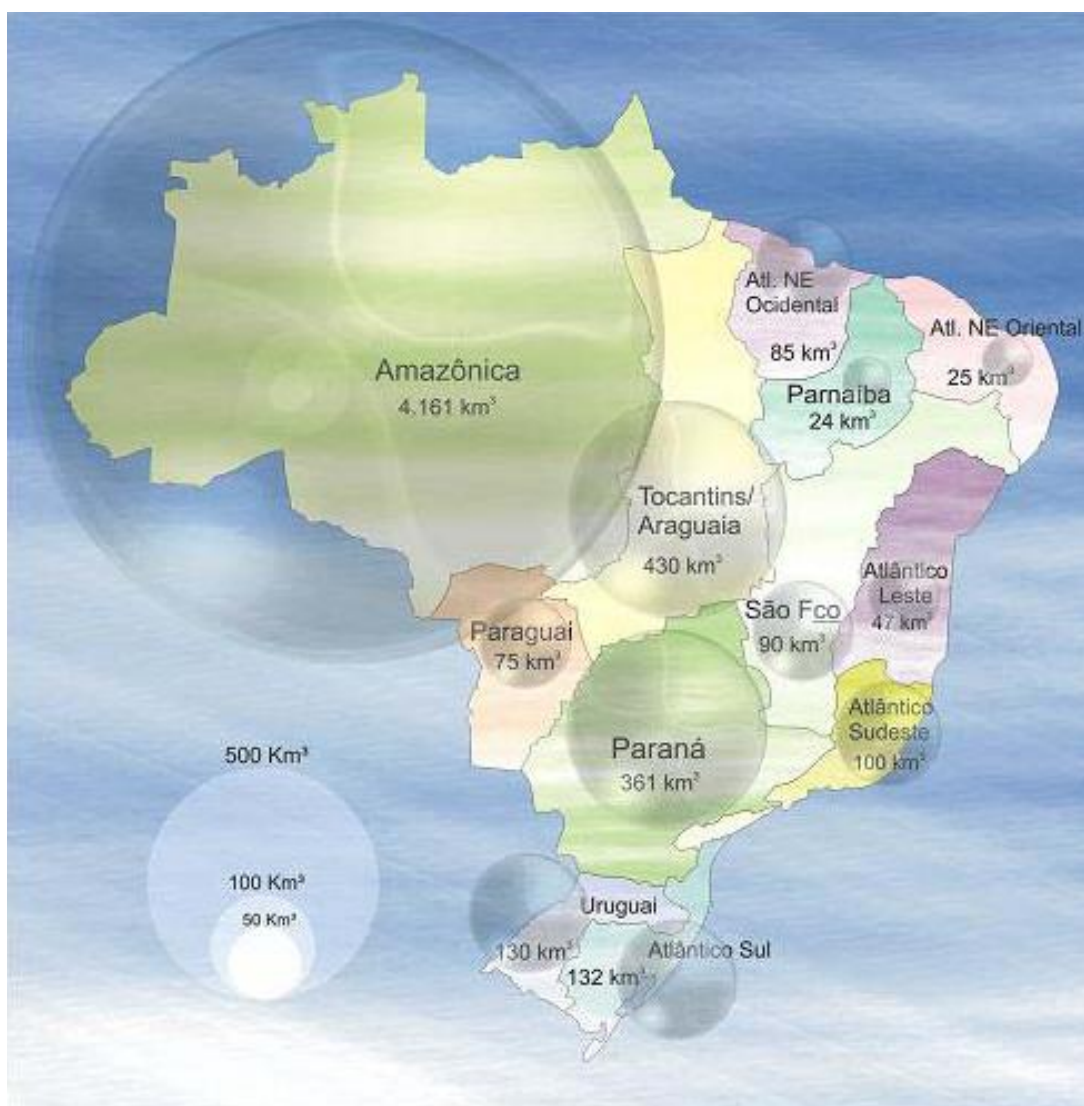


Fonte: http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/1%20-%20mcs_intro.pdf. Acesso em 02 dez 2015.

Apesar de o Brasil possuir a maior parte dos recursos hídricos mundiais de água doce (cerca de 12% da reserva mundial), o problema da escassez de água está presente, uma vez que a maior parte da água se localiza longe dos grandes centros urbanos, favorecendo o surgimento de conflitos relacionados a ela (Figura 2). A Lei Federal 9.433/97, conhecida como Lei das Águas, regulamenta as responsabilidades do governo

quanto ao gerenciamento e oferta da água para a população e instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). Segundo a Lei das Águas, a água é considerada um bem de domínio público e recurso natural limitado, dotado de valor econômico (BRASIL, 1997; GOMES et al., 2008), ou seja, estabelece que a água não pode ser privatizada e deve ser descentralizada, com participação de usuários da sociedade civil e do governo (BRASIL, 2010).

Figura 2 - Contribuição média anual de água doce das regiões hidrográficas brasileiras, em km³.

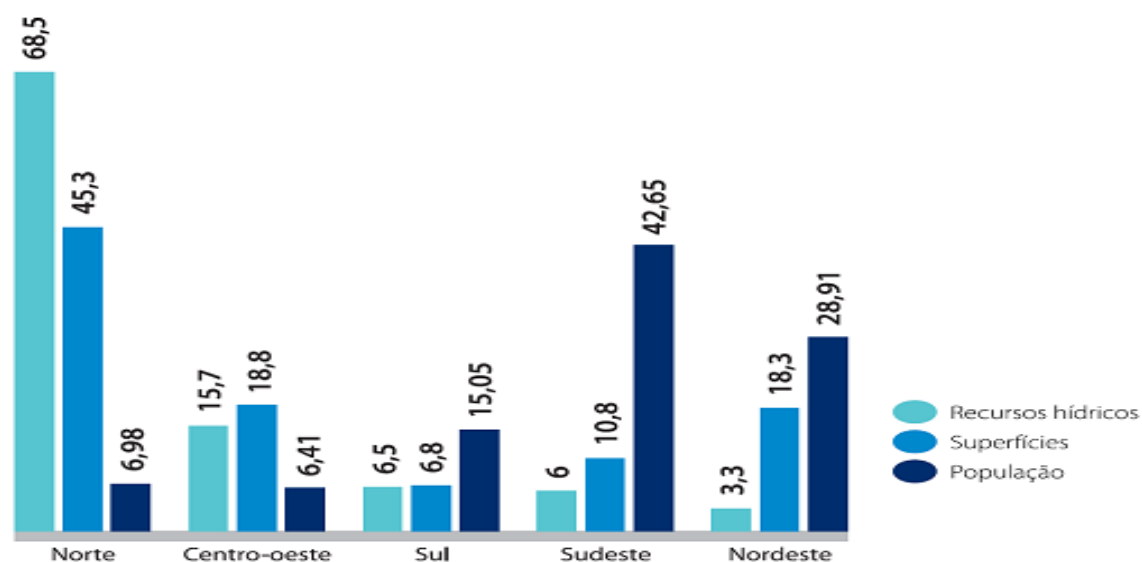


Fonte: Agência Nacional das Águas, 2005.

A qualidade da água é determinada pela ocorrência de fenômenos naturais e dos impactos causados pela atividade humana. Devido às suas características próprias como solventes e por ter a capacidade de transporte de partículas, pode incorporar impurezas e alterar a sua qualidade. Desta forma, o impacto causado é dependente da ocorrência de

escoamento superficial e infiltração de partículas e outras impurezas, podendo atingir bacias hidrográficas, mesmo que estas estejam preservadas quanto às suas condições naturais (BORTOLUZZI et al., 2006; SPERLING, 2005). A distribuição de água por região é mostrada na Figura 3.

Figura 3 - Distribuição dos recursos hídricos, da superfície e da população – em % do total do Brasil.



Fonte:

http://www.mma.gov.br/estruturas/sedr_proecotur/_publicacao/140_publicacao09062009025910.pdf. Acesso em 07 de junho de 2015.

A intensificação da agricultura tem chamado atenção e gerado preocupação no que se refere aos impactos ambientais e principalmente à contaminação hídrica por diversos compostos químicos, como os agrotóxicos e nutrientes (RIBEIRO; DORES, 2013).

No Brasil, a Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente, estabeleceu classificações sobre os corpos hídricos e forneceu diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabeleceu condições e padrões de lançamento de efluentes, dentre outras providências (BRASIL, 2005).

Atualmente, o padrão de potabilidade da água no Brasil é determinado pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, a qual dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da água destinada para consumo humano (BRASIL, 2011).

3. Uso de agrotóxicos na agricultura

O crescimento da população mundial nos últimos anos acarretou uma demanda cada vez maior por alimentos, levando à necessidade de aumento na produtividade. A utilização de técnicas modernas nos sistemas de produção agrícola provocou a introdução de grande variedade de substâncias sintéticas no ambiente, como os agrotóxicos (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011). Os agrotóxicos e afins são definidos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, de armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989). As pragas afetam de maneira intensa a produção agrícola, assim como a ocorrência de doenças e plantas daninhas, de forma que o uso de agrotóxicos é necessário para a manutenção da produção e para garantir a qualidade dos produtos (COSTA, 2011; COUTINHO et al., 2005).

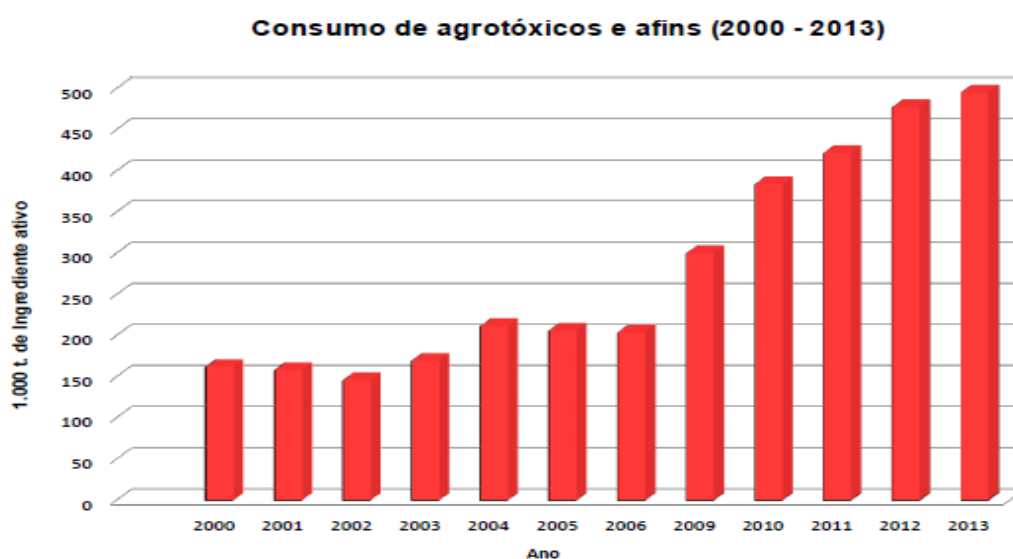
No Brasil, a intensificação do uso de agrotóxicos iniciou-se a partir da Revolução Verde na década de 50, juntamente com a utilização de novas tecnologias, visando a produção extensiva de *comodities* agrícolas, controle de doenças e aumento da produtividade (BRASIL, 2015)

Os agrotóxicos são compostos importantes para a manutenção das práticas modernas da agricultura (MONTAGNER et al., 2014) e o seu uso é regulado por uma ampla cobertura de normas legais, sendo a Lei nº 7802 de 11 de julho de 1989 a responsável pelo controle de registro de um produto agrotóxico (BRASIL, 1989). A partir de 2008, o Brasil se tornou o maior consumidor de agrotóxicos do mundo e ultrapassou os Estados Unidos (BRASIL, 2014). Nos últimos dez anos, o comércio destes produtos no Brasil teve um crescimento de 190%, enquanto que no mundo esse comércio cresceu 93% (Figura 4). Só em 2014, o faturamento da indústria de agrotóxicos no Brasil foi de 12 bilhões de dólares (SINPAF, 2015; ANVISA, 2012).

É importante destacar que existe uma correlação entre a venda de agrotóxicos e sua utilização, uma vez que são considerados insumos caros e perecíveis, o que não favorece o seu armazenamento por longos períodos por parte do consumidor, somado ainda ao fato de atualmente os produtores contarem com problemas relacionados ao roubo destes produtos, principalmente na região Norte do Paraná.

Na prática, o aumento do consumo de agrotóxicos pode ser relacionado também ao forte apelo comercial gerado pelas empresas produtoras, pelo clima tropical brasileiro favorecer o surgimento de pragas nas lavouras, à necessidade de intensificação da área agricultável em vista das restrições da expansão de áreas para agricultura pelo Ministério do Meio Ambiente e ao uso incorreto e excessivo por parte do agricultor, muitas vezes devido à desinformação (CARNEIRO et al., 2012; MMA, 2005).

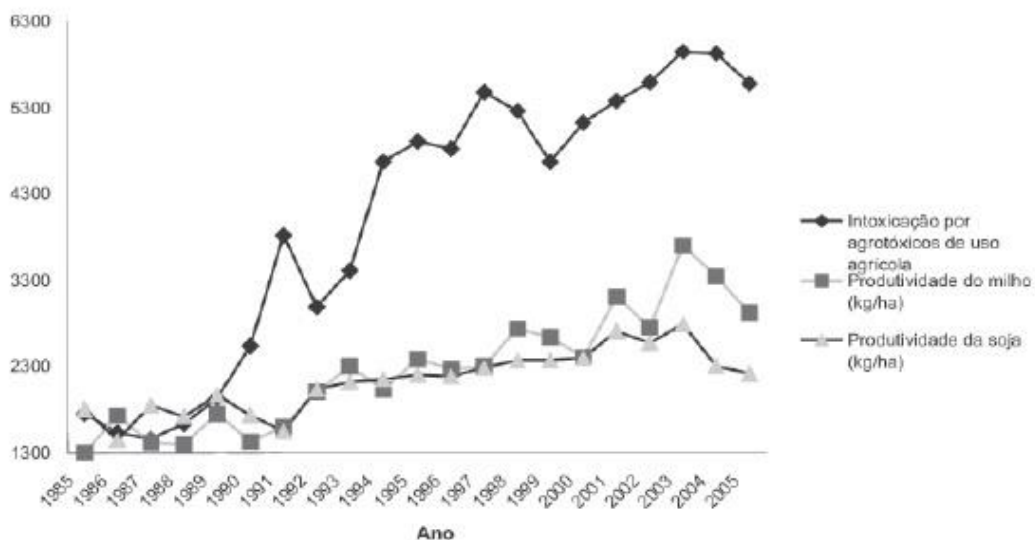
Figura 4- Consumo de agrotóxicos no Brasil ao longo dos anos 2000 a 2013.



Fonte: IBAMA, 2014

A Figura 5 demonstra que o crescimento da venda de agrotóxicos não foi acompanhado pela produção agrícola durante os anos de 1985 a 2006. De acordo com o autor, o modelo de produção brasileiro baseado no uso excessivo de agrotóxicos leva a duas situações opostas, o aumento da produtividade e o comprometimento da saúde da população (PORTO; SOARES, 2012).

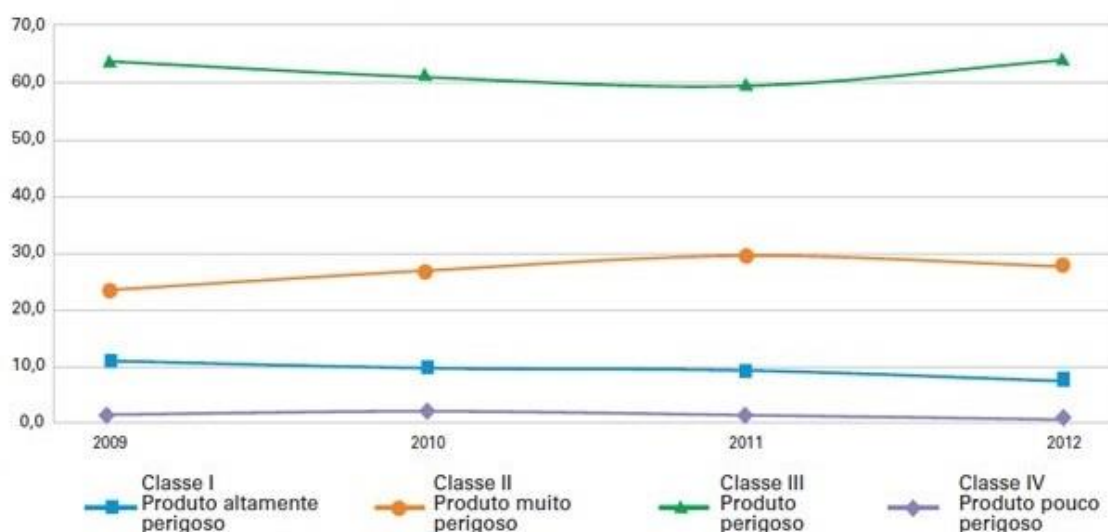
Figura 5 - Produtividade nas culturas do milho e soja e, dados sobre a saúde do trabalhador rural no Brasil, 1985 a 2006.



Fonte: Porto; Soares, 2012.

De acordo com o Relatório de Indicadores de Desenvolvimento Sustentável (IBGE, 2015), o comércio dos agrotóxicos aumentou, principalmente a partir de 2009 e alcançou 6,9 kg/ha em 2012, o que representou um acréscimo de 4,2 kg/ha em dez anos. Os produtos registrados na classificação toxicológica como classe III (perigoso) e II (muito perigoso) foram os mais comercializados no período de 2009 a 2012, com participação de 64,1% e 27,7% respectivamente, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Proporção de agrotóxicos comercializados por classes de periculosidade ambiental no Brasil, durante o período de 2009 a 2012.



Fonte: IBGE, 2015.

A Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO) publicou um dossiê no ano de 2012, na qual divulga a preocupação de pesquisadores e profissionais de diferentes áreas sobre o crescimento do uso de agrotóxicos no Brasil e consequente contaminação ambiental. Este dossiê revela um cenário preocupante, pois, de acordo com a população brasileira estimada pelo IBGE em 2013, o uso de agrotóxicos pode chegar a 7,36 L por pessoa (CARNEIRO et al., 2012).

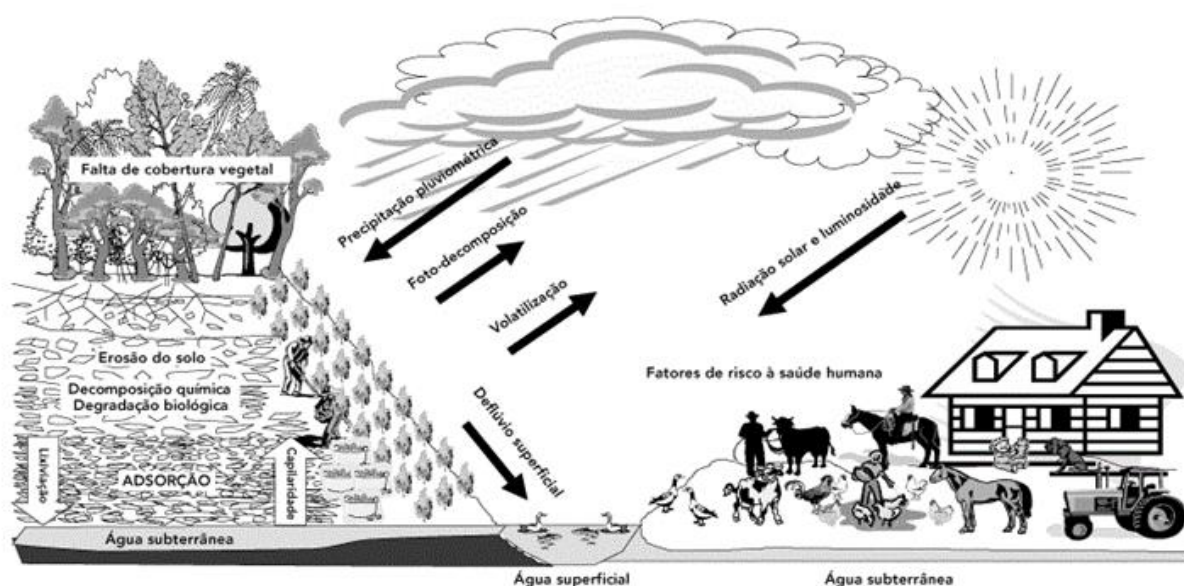
De acordo com Cassal et al. (2014), os agrotóxicos, quando utilizados de maneira incorreta ou indiscriminada se tornam perigosos não apenas para o meio ambiente, como para a saúde de animais e humanos, expostos a esses compostos. Segundo o Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX), os casos de intoxicação aguda geralmente são relacionados à exposição ocupacional, suicídios ou acidentes com os agrotóxicos, por outro lado, a intoxicação crônica é geralmente resultante da exposição a longo prazo, por resíduos de agrotóxicos em água e alimentos (BASTOS et al., 2011; SINITOX, 2010; BOCHNER, 2007).

4. Trajetória e o impacto dos agrotóxicos no ambiente

Os agrotóxicos podem contaminar o meio ambiente ao serem utilizados no controle de pragas agrícolas, tornando difícil a contenção de danos provocados por eles e da presença de resíduos ambientais por tempos superiores aos previstos para os compostos (Figura 6) (NIEWGLOWSKI, 2006).

Uma parte do total dos agrotóxicos que são utilizados com a finalidade agrícola atinge rios, lagos, aquíferos e oceanos, principalmente devido à eliminação incorreta destes compostos, na limpeza de acessórios e recipientes utilizados para a aplicação dos produtos e também pela lixiviação do solo, provocado pela ação das chuvas (CALDAS; GONÇALVES; PRIMEL, 2011).

Figura 7 - Contaminação do meio ambiente por agrotóxicos.



Fonte: Adaptado de VEIGA et al., 2006.

Os recursos hídricos têm sido bastante estudados e relacionados à contaminação por pesticidas, principalmente pela preocupação com a qualidade da água destinada ao abastecimento público, dessedentação de animais e preservação da flora e fauna aquática. Estudos vêm demonstrando que estes compostos, quando presentes na água, são potenciais causadores de outros riscos à saúde humana e relacionados à efeitos neurológicos, imunológicos, carcinogênicos, dentre outros (SILVA, 2013; CARNEIRO et al., 2012; SPADOTTO et al., 2004; KOIFMAN; HATAGIMA, 2003). Atualmente sabe-se

que a contaminação da água por agrotóxicos se deve principalmente ao atual manejo da agricultura, baseado no intenso uso destes compostos (MARTINS, 2013).

Os agrotóxicos e seu comportamento no ambiente estão relacionados a diferentes fenômenos, principalmente quando aplicados no solo, podendo sofrer degradação por vias químicas, fotólise ou ação de microorganismos. No caso de compostos com baixa taxa de degradação, estes podem permanecer no ambiente sem sofrer nenhum tipo de alteração. As moléculas dos agrotóxicos podem ficar adsorvidas no solo, podem ser desorvidas e lixiviadas, alcançando lençóis subterrâneos ou serem transportadas para as águas superficiais (SANCHES et al., 2003).

A lixiviação é a principal forma de transporte no solo de moléculas não voláteis e solúveis em água, pois acompanham o fluxo das águas, podendo atingir zonas superficiais e podem até mesmo alcançar os lençóis freáticos (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Alguns agrotóxicos que possuem como característica a persistência no ambiente e a capacidade de bioacumulação ao longo da cadeia trófica podem promover toxicidade aos organismos aquáticos, uma vez que os efeitos toxicológicos a longo prazo são pouco conhecidos. Estes efeitos desconhecidos são, em grande parte, devido à diversificação de compostos e de estruturas químicas o que dificulta a generalização dos efeitos (MILHOME et al., 2002).

Tais compostos se degradam lentamente e, quando presentes, mesmo em níveis baixos, podem causar danos à saúde humana, assim como à vida silvestre, devido a sua natureza tóxica, cancerígena, mutagênica e teratogênica (FLORES-GARCÍA et al.; 2011). Ainda, podem levar à mortandade de espécies, eliminação de insetos benéficos, ingestão de alimentos com resíduos e intoxicações agudas (SILVA, 2011). Cerca de 55 % do total dos agrotóxicos que são aplicados não atingem seus alvos e acabam alcançando outros compartimentos ambientais, como solo, água e ar (MARTINI, 2012; GRAVILESCU, 2005). Os efeitos ambientais de um determinado composto dependem da toxicidade a organismos terrestres e aquáticos, assim como da sua toxicidade ao homem, das concentrações atingidas nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água, plantas e ar) e que depende da forma de aplicação e concentração e do destino destes compostos no ambiente (SPADOTTO et al., 2004)

A Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde apresenta um padrão de potabilidade para diversas substâncias químicas que podem ser nocivas à saúde, dentre estas estão incluídos 35 agrotóxicos, com concentrações máximas variando entre 0,03 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL 2011).

Também foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) alguns valores limites para a concentração de agrotóxicos nas águas, descritos nas resoluções 357/2005 e 396/2008 (BRASIL, 2005): para as águas superficiais foram estabelecidos 18 agrotóxicos e para águas subterrâneas 29.

De acordo com o “Dossiê Agrotóxicos” da ABRASCO (2012), houve uma ampliação dos compostos químicos nas portarias que regulamentam a qualidade de água no Brasil bem como dos valores considerados parâmetros para monitoramento. Tal aumento indica a crescente poluição e contaminação das águas para consumo humano ao longo do tempo e demonstra a preocupação dos gestores mediante este fato (CARNEIRO, et al., 2012).

As águas de captação utilizadas para o abastecimento humano estão sujeitas a diversos fatores que podem prejudicar a qualidade da água captada, como por exemplo, lançamento de esgoto sanitário e dejetos industriais, destinação inadequada de lixo, atividades mineradoras e a presença de resíduos de agrotóxicos (IBGE, 2011).

Dentre as causas responsáveis pela contaminação das águas no país, se encontram em primeiro lugar o despejo de esgoto doméstico e em segundo o uso de agrotóxicos, sendo esta contaminação por agrotóxicos ou fertilizantes um problema para 16,2% dos municípios brasileiros (SILVA, 2013; IBGE, 2011).

A presença de agrotóxicos em mananciais pode provocar dificuldades para o tratamento da água, uma vez que são necessárias tecnologias mais eficientes e complexas que aquelas utilizadas normalmente para a potabilização da água (NETO; SARCINELLI, 2009).

5. Caracterização dos agrotóxicos

Há muito tempo os compostos químicos eram utilizados com a finalidade de controlar a ocorrência de pragas da agricultura, para melhorar a produtividade. Inicialmente, apenas alguns compostos inorgânicos eram utilizados, principalmente em formulações que continham cobre e arsênio (VEIGA, et al., 2006). A popularização dos agrotóxicos se deu a partir da Segunda Guerra Mundial, quando houve a necessidade da realização de controle de pragas mais eficiente, principalmente na agricultura. Desde então, o DDT (dicloro-difenil-tricloro-etano) começou a ser amplamente utilizado e rotulado como um produto de baixo custo e alta eficiência, com uso na agricultura e na saúde pública, antes mesmo que seus efeitos nocivos tivessem sido estudados. O grande sucesso do DDT fez com que outros compostos orgânicos começassem a ser sintetizados e comercializados (PORTO; SOARES, 2012). No entanto, os agrotóxicos também foram utilizados como armas químicas durante a Segunda Guerra Mundial (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

A partir da década de 70, no Brasil ocorreu a Revolução Verde, que promoveu a mecanização rural, técnicas de irrigação e utilização de agrotóxicos e fertilizantes, assim como a seleção de sementes com maior produtividade (BORSOI, et al., 2014).

Originalmente, os agrotóxicos eram compostos estáticos, com baixa solubilidade e característica de alta adsorção ao solo. Os agrotóxicos mais modernos, são mais solúveis em água, possuem menor capacidade de adesão ao solo e são mais voláteis, tornando-os cada vez mais tóxicos, com maior mobilidade e mais eficientes no controle de pragas (VEIGA et al., 2006)

Cada agrotóxico possui propriedades físico químicas, de acordo com sua formulação e disposição molecular, com destaque a solubilidade em água (S), pressão de vapor (PV), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de equilíbrio de ionização ácido (K_a) ou base (K_b), constante da lei de Henry (H) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (GONÇALVES, 2007) e essa diversidade de características podem facilitar ou dificultar o transporte, a degradação, estabilidade, adsorção e acúmulo nos ecossistemas. Além destes parâmetros, modelos matemáticos e índices também são utilizados para monitorar o risco ambiental, uma vez que estimam o potencial de perdas destes compostos por lixiviação e carreamento superficial (SPADOTTO et al., 2004).

Os agrotóxicos “ideais” deveriam atingir apenas as espécies alvo e serem rapidamente degradados a compostos não nocivos. No entanto, esses compostos são extremamente complexos e atingem o ambiente, causando preocupação principalmente

relacionada aos recursos hídricos, pois estes acabam sendo o seu destino final (SILVA, 2013).

No geral, os pesticidas possuem como função o bloqueio do processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos (DURO, 2013). A toxicidade dos agrotóxicos é expressa baseando-se nos valores referentes à dose média letal (DL50), por via oral, representada por miligramas do agente tóxico por quilo de peso corpóreo, necessários para provocar a morte de 50% dos animais testados. Desta forma, os agrotóxicos são enquadrados de acordo com a DL50, para a prescrição das medidas de segurança contra riscos ocupacionais (Quadro 1).

Quadro 1- Classificação da toxicidade dos agrotóxicos em função da DL50.

Classificação	Classe	DL50 para ratos (mg kg⁻¹)	Embalagem
I	Extremamente tóxicos	DL50 < 50 mg kg ⁻¹ de peso corporal	Vermelha
II	Muito tóxicos	DL50 50 A 500 mg kg ⁻¹ de peso corporal	Amarela
III	Moderadamente tóxicos	DL50 500 A 5000 mg kg ⁻¹ de peso corporal	Azul
IV	Pouco tóxicos	DL50 > 5000 mg kg ⁻¹ de peso corporal	Verde

Fonte: Adaptado de EMBRAPA, 2003.

De acordo com o mecanismo de ação do agrotóxico e a maneira que este pode comprometer a saúde e o meio ambiente, os princípios ativos de cada agrotóxico foram classificados em quatro diferentes categorias, de acordo com a periculosidade ambiental de cada um (Quadro 2). Essa classificação permite indicar a potencialidade de cada princípio em causar algum impacto ambiental, baseando-se em parâmetros como persistência, bioacumulação, transporte, toxicidade a diversos organismos não alvo e pelo potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico. Esta etapa tem como objetivos a avaliação de acordo com características agrônômicas, toxicológicas do agrotóxico, bem como fornecer restrições, regulamentações para o uso adequado e maior segurança na utilização destes compostos (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2014). É importante ressaltar

que a exposição a pequenas doses de forma crônica pode também gerar efeitos danosos à saúde (CARNEIRO et al., 2012).

Quadro 2 - Classificação de periculosidade ambiental dos agrotóxicos utilizados no Brasil.

Classes	Potencial de periculosidade ambiental (PPA)
I	Produto altamente perigoso
II	Produto muito perigoso
III	Produto medianamente perigoso
IV	Produto pouco perigoso

Fonte: IBAMA (2011).

Compostos que estão presentes no meio ambiente em baixíssimas concentrações, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , são chamados micropoluentes e as pesquisas relacionadas a estes contaminantes vêm crescendo nos últimos anos, principalmente devido aos efeitos que podem provocar em organismos expostos nestes níveis de concentrações. Diversos agrotóxicos vêm sendo classificados como desreguladores endócrinos de humanos e animais, afetando a saúde, o crescimento e o sistema reprodutivo (TODESCHINI, 2013; BILA E DEZOTTI, 2007).

O Quadro 3 mostra o consumo de alguns agrotóxicos pesquisados neste trabalho, durante os anos de 2009, 2010, 2011 e 2012, de acordo com o Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e afins (IBAMA, 2013).

Quadro 3 - Aumento da venda de agrotóxicos, durante os anos de 2009 a 2012, no Brasil.

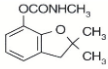
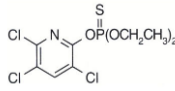
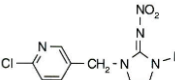
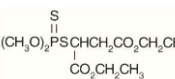
Agrotóxicos		Vendas (toneladas)			
		2009	2010	2011	2012
Herbicida	Ametrina	1.624,09	2.858,40	3.441,88	4.705,76
Herbicida	Atrazina	10.133,80	12.811,48	18.580,93	27.139,56
Inseticida	Carbendazim	6.712,59	7.629,82	12.216,92	7.999,80
Herbicida	Clomazona	2.712,01	5.255,42	6.171,87	4.731,45
Inseticida	Clorpirifós	2.966,39	3.191,78	4.288,36	6.218,35
Herbicida	Diuron	2.147,97	6.123,86	6.978,62	8.502,78
Herbicida	Hexazinona	631,00	1.155,16	1.560,75	2.009,96
Inseticida	Imidacloprid	1.399,00	2.441,11	5.074,00	5.476,11
Inseticida	Malation	1.057,67	1.464,41	2.334,28	4.147,18
Herbicida	Simazina	239,58	222,26	1.025,82	89,70
Fungicida	Tebuconazol	2.676,88	2.066,78	1.441,43	1.430
Herbicida	Tebutiuron	960,30	2.041,97	3.195,36	3.650,86

Fonte: Adaptado de IBAMA, 2013.

6. Inseticidas

Os inseticidas são utilizados para matar, atrair ou repelir insetos e atualmente, todos eles são neurotóxicos, agindo no sistema nervoso central. O sistema nervoso central dos insetos é bastante desenvolvido e com funcionamento semelhante ao dos mamíferos, o que possibilita que o uso de inseticidas atinja organismos não alvos. (COSTA, 2012; VIEGAS JUNIOR, 2003). As informações a respeito das características químicas, classificações toxicológicas e ambientais dos compostos estudados neste trabalho seguem na Tabela 1.

Tabela 1- Dados químicos, classificação toxicológica, de periculosidade ambiental e ingestão diária aceitável dos inseticidas estudados.

Inseticida	Grupo químico	Fórmula molecular	Estrutura química	Nº CAS	CT	CPA	IDA
Carbofurano	Metilcarbamato	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃		1563-66-2	I	II	0,002 mg/kg
Clorpirifós	Organofosforado	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS		2921-88-2	II	I ou II*	0,01 mg/kg
Imidacloprido	Neocotinóide	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂		138261-41-3	III	II ou III*	0,05 mg/kg
Malation	Organofosforado	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂		121-75-5	II	II ou III*	0,3 mg/kg

CAS: número de referência de compostos e substâncias químicas adotados pelo Chemical Abstract Service; CT: classificação toxicológica; CPA: classificação de periculosidade ambiental; IDA: ingestão diária aceitável; *Variação de acordo com a formulação comercial.

6.1 Carbofurano

O carbofurano (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-ilmetilcarbamato) atua como inseticida, cupinicida, acaricida e nematicida, com uso autorizado em solo de culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana de açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo e uso autorizado para aplicação em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo (ANVISA, 2003).

O mecanismo de ação do carbofurano ocorre por meio da inibição da enzima acetilcolinesterase e é considerado altamente tóxico para mamíferos, provocando diminuição da sobrevivência e do peso em filhotes de ratos testados em laboratório. Da

mesma forma, outros estudos desenvolvidos com a formulação líquida evidenciaram o alto risco de provocar efeitos nocivos para espécies terrestres consideradas não alvo (USEPA, 2006).

O carbofurano pode atingir os lençóis freáticos, principalmente quando utilizado em solos de textura leve e com baixa eficiência de irrigação, através da lixiviação (VIEIRA et al., 2009). No entanto, de acordo com Britto (2012), o carbofurano possui baixo potencial de transporte em água.

O carbofurano é degradado na água por hidrólise, decomposição microbiana e fotólise. Possui rápida absorção, metabolização e eliminação, principalmente através da urina, após a administração oral em animais testados (USEPA, 2006). O carbofurano atualmente é considerado um desregulador endócrino, capaz de provocar alta toxicidade aguda, de uso proibido nos EUA e uso restrito na Comunidade Européia. No Brasil, o composto está ainda em processo de reavaliação pela ANVISA, para uso restrito ou até mesmo proibido, mas por enquanto ainda é comercializado (CARNEIRO et al., 2012; BILA E DEZOTTI, 2007). O carbofurano é contemplado na Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, com valor de concentração máxima permitida de $7 \mu\text{g L}^{-1}$ para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2011), mas não está contemplado na Resolução CONAMA 357/2005 para corpos d'água superficiais (BRASIL, 2005).

6.2 Imidacloprido

O uso do imidacloprido (1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolin-2-ilideamina) é autorizado pela ANVISA, com diferentes aplicações para culturas de diversas verduras e legumes como alface, batata, berinjela, cebola, couve, feijão, milho, pepino, pimentão, soja e trigo, bem como nas frutas, abacaxi, banana, goiaba, mamão, manga, maracujá, melancia, melão e uva (ANVISA, 2003).

Os neocotinóides são inseticidas neurotóxicos sistêmicos agonistas da acetilcolina, provocando hiperexcitabilidade através da contínua transmissão do impulso nervoso (TODESCHINI, 2013; SOARES, 2012). Estes compostos, assim como seus metabólitos, são considerados extremamente tóxicos para abelhas (CARRILHO et al., 2013). De acordo com Bayer (2010) o imidacloprido possui grande potencial de contaminação de águas subterrâneas e é considerado muito tóxico para a vida aquática. De acordo com a USEPA (2008), é um composto persistente no ambiente, o que aumenta a probabilidade de exposição de organismos não alvo. Ainda de acordo com a USEPA (2008), o imidacloprido é classificado como não carcinogênico para humanos.

O imidacloprido não está contemplado na Portaria MS 2914/2011 bem como na Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

6.3 Clorpirifós

O agrotóxico clorpirifós (O,O-dietil O-3,5,6 – tricloro – 2 – piridilfosforotioato) é um pesticida da classe dos organofosforados, possui uma eficiente atividade inseticida, através da inibição da enzima acetilcolinesterase (GRIZZA; ORTIZ; GEREMIAS, 2008). A principal forma de contaminação do ambiente com este inseticida é o uso agrícola para o controle de pragas (MORI, 2006). Os pesticidas da classe dos organofosforados são compostos não persistentes, com característica lipofílica e degradação de dias a semanas após a absorção, no entanto, apresentam grande toxicidade para humanos e animais (PEREIRA, 2014).

O clorpirifós é um dos agrotóxicos mais utilizados atualmente e possui toxicidade principalmente para a biota aquática. É um inseticida utilizado como formicida e para as culturas de algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagens, soja, sorgo, tomate e trigo. A Resolução RDC nº 206 de 23/08/04 determinou a suspensão do registro e a não concessão de novos registros, autorizando o uso apenas para controle de baratas (BRASIL, 2004b).

O modo de ação do clorpirifós é similar tanto para organismos alvos e organismos não-alvos e em 2007 foi incluído na lista de compostos chamados de “disruptores endócrinos”, devido aos seus efeitos adversos no sistema endócrino dos organismos (USEPA, 2012).

O valor de concentração máxima do clorpirifós ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) em água destinada ao consumo humano está prevista na Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, mas não está prevista na Resolução CONAMA 357/2005 do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

6.4 Malation

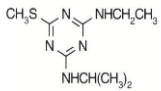
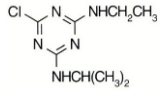
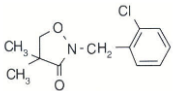
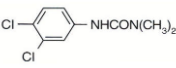
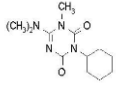
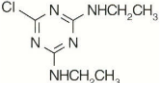
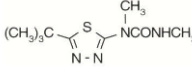
O malation (dietil (dimetoxitiofosforiltio) succinato) pertence à classe dos inseticidas e acaricidas, com uso agrícola autorizado no Paraná para culturas de algodão, citros, maçã, pêssego, repolho e tomate (ANVISA, 2003). O malation é um composto muito utilizado, por apresentar grande eficácia e baixa toxicidade para mamíferos, quando comparado aos outros compostos da classe dos organofosforados (LEME et al., 2014).

Possui degradação pela luz solar ou por bactérias do solo e da água, com meia vida de 1,6 dias em pH 8 ou 17 dias em pH 6 (REBECHI, 2012). O malation foi classificado como provável carcinógeno em humanos pela IARC. Ainda assim, tem uso autorizado na agricultura e em programas de saúde pública e residências para o controle de insetos. A concentração máxima de malation permitida nos corpos hídricos, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, mas não está contemplado na Portaria MS 2914/2011, para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

7. Herbicidas

Herbicidas são produtos fitossanitários desenvolvidos com ação tóxica para plantas daninhas, atuando na inibição do crescimento e/ou desenvolvimento ou capazes de provocar a morte das plantas (SANTOS; CORREIA; BOTELHO, 2013). Possuem diferentes mecanismos de ação, de acordo com a classe química do composto, atuando, por exemplo, na inibição da fotossíntese, da síntese de proteínas, como interferentes da membrana celular etc. (COSTA, 2012). As informações a respeito das características químicas e classificações toxicológicas e ambientais dos compostos estudados seguem na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados químicos, classificação toxicológica, de periculosidade ambiental e ingestão diária aceitável dos herbicidas estudados.

Herbicida	Grupo químico	Fórmula molecular	Estrutura química	Nº CAS	CT	CPA	IDA
Ametrina	Triazina	C ₉ H ₁₇ N ₅ S		834-12-8	III	II ou III*	0,02 mg/kg
Atrazina	Triazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅		1912-24-9	III	II ou III*	-
Clomazona	Isoxazolidinona	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂		81777-89-1	III	II ou III*	0,04 mg/kg
Diuron	Uréia substituída	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O		330-54-1	III	I ou II*	-
Hexazinona	Triazina	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂		512335-04-2	III	I ou II*	-
Simazina	Triazina	C ₇ H ₁₂ ClN ₅		122-34-9	III	II ou III*	-
Tebutiuron	Uréia substituída	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS		34014-18-1	II	II ou III*	-

CAS: número de referência de compostos e substâncias químicas adotados pelo Chemical Abstract Service; CT: classificação toxicológica; CPA: classificação de periculosidade ambiental; IDA: ingestão diária aceitável; *Variação de acordo com a formulação comercial.

7.1 Ametrina

A ametrina (N2-etil-N4-isopropil-6-metil-tio-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida de uso pré e pós emergente, pertencente à classe das triazinas. Possui uso

autorizado para culturas de abacaxi, algodão, banana, café, cana de açúcar, citros, mandioca, milho e uva (ANVISA, 2003).

Estudos demonstram que a ametrina pode provocar efeitos adversos em peixes expostos e outros organismos aquáticos, inclusive em concentrações encontradas em amostras de água superficial (Botelho et al., 2015). Em estudos realizados pela USEPA (2005), cães expostos na dose de 70 mg kg^{-1} por dia apresentaram alterações inflamatórias e degenerativas no fígado.

As concentrações máximas permitidas para a ametrina para corpos hídricos e para água destinada ao consumo humano não estão previstas na legislação brasileira (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

7.2 Atrazina

A atrazina (2-cloro-4(etilamino)-6-(isopropilamino)-S-triazina) é o herbicida mais utilizado dentre os herbicidas pertencentes ao grupo químico das triazinas. De acordo com a Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003), possui classificação toxicológica III, ou seja, é considerada moderadamente tóxica e juntamente com o herbicida simazina, são as mais persistentes no meio ambiente. (ANVISA, 2003; FARIA, 2004). No Brasil, seu uso é autorizado para a aplicação em pré e pós emergência das plantas infestantes em culturas de abacaxi, cana de açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo (ANVISA, 2003).

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado na agricultura, para promover o controle de ervas daninhas, uma vez que age inibindo a fotossíntese. A atrazina possui grande persistência no solo, hidrólise lenta, moderada solubilidade e absorção imediata à matéria orgânica e argila, condições que favorecem o surgimento de resíduos no solo, águas subterrâneas e águas superficiais, podendo até mesmo ser detectada em águas de abastecimento público (MARTINS et al., 2014; CARMO et al., 2013; ARANTES 2006). É um dos compostos encontrados com frequência em águas subterrâneas, águas superficiais, chuvas e água de neblina e associada a contaminações ambientais, apresentando meia vida no solo em intervalo de 1,5 até 5 anos e encontrada em concentrações entre $0,02$ a $0,54 \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas superficiais e subterrâneas (SANCHES, 2003).

Uma grande parte da atrazina aplicada na agricultura é perdida para as águas superficiais e profundas decorrentes da lixiviação, promovendo a contaminação da água, expondo principalmente organismos aquáticos (PAULINO, 2011).

A concentração máxima permitida para a atrazina em corpos hídricos e água para consumo humano é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 e Portaria MS 2914/2011 (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

7.3 Clomazona

O uso do herbicida clomazona (2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil 1,2-oxazolidin-3-ona) é autorizado como pré emergente em culturas de soja, cana de açúcar, fumo e algodão (GONÇALVES, 2007) atuando na inibição da enzima licopeno ciclase (TODESCHINI, 2013).

De acordo com Silva et al. (2012), o clomazona é altamente solúvel em água e possui meia vida entre 28 a 84 dias e por isso, possui grande potencial de poluição em ecossistemas aquáticos. O clomazona possui propriedades indicativas de potencial de deslocamento no ambiente por volatilização ou junto à lâmina de água durante o processo de irrigação ou drenagem, podendo inclusive provocar toxicidade a plantas sensíveis (NOLDIN et al., 2001).

As concentrações máximas permitidas para o clomazona nos corpos hídricos e na água destinada ao consumo humano não estão previstas na legislação brasileira (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

7.4 Diuron

O herbicida diuron (3-(3,4 diclorofenil)-1,1-dimetiluréia) possui uso autorizado para aplicação pré ou pós emergente em plantas infestantes em culturas de abacaxi, alfafa, algodão, banana, cacau, café, cana de açúcar, citros, seringueira e uva, dentre outros usos (ANVISA, 2003). É um dos herbicidas mais utilizados no controle de plantas invasoras na cultura da cana de açúcar e diversos estudos vêm demonstrando elevada persistência no solo (PRATA et al., 2000). Seu mecanismo de ação consiste na inibição da fotossíntese, pelo impedimento da produção de oxigênio pelo bloqueio da transferência de elétrons.

É considerado o terceiro mais perigoso agrotóxico para as fontes de águas subterrâneas, uma vez que as uréias substituídas são compostos quimicamente persistentes, podendo permanecer no solo por meses após a aplicação e são insolúveis em água, com capacidade de migração para o solo e de entrada na cadeia trófica, onde serão degradadas e metabolizadas por mamíferos (FARIA, 2004). É classificado pela

USEPA como produto tóxico e pouco perigoso, pela Comissão Europeia como produto prioritariamente perigoso e no Brasil possui comercialização permitida, no entanto, sem especificidades quanto aos valores de toxicidade e concentrações máximas permitidas (MARTINS, 2013).

A concentração máxima permitida para o diuron em água destinada para o consumo humano estabelecida pela Portaria MS 2914/2011 é de 90 g L⁻¹ e não está prevista na Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

7.5 Hexazinona

O herbicida hexazinona (3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4 diona) possui uso autorizado para aplicação pré e pós emergência de plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar (ANVISA, 2003) Seu uso é amplo para a cultura da cana, no entanto, o seu comportamento no ambiente ainda é pouco conhecido. Atua inibindo a fotossíntese ao se ligar com uma proteína fotossintetizante, impedindo a cadeia transportadora de elétrons (MARTINS, 2013). Diversos trabalhos vêm demonstrando que o hexazinona possui alto potencial de lixiviação, podendo atingir águas subterrâneas (FERRACINI, 2005) Estudos de ecotoxicidade desenvolvidos por Silva et al. (2013) demonstraram que algas e pequenos crustáceos são extremamente sensíveis à presença deste herbicida na água.

As concentrações máximas permitidas para o hexazinona para corpos hídricos e para água destinada ao consumo humano não estão previstas na legislação brasileira (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

7.6 Simazina

A simazina (2-cloro-4,6-bis-etilamino-S-triazina) é uma das principais triazinas, sendo amplamente utilizado na agricultura atualmente, com uso autorizado para culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, seringueira, sisal, sorgo e uva (ANVISA, 2003). É um herbicida sistêmico, geralmente aplicado ao solo, com absorção através de folhas e raízes, com ação tóxica ao inibir a fotossíntese da planta alvo (USEPA, 2006). Possui acentuada persistência no solo e provoca contaminação das águas devido à sua facilidade de transporte (FARIA, 2004). Níveis de contaminação de águas subterrâneas pela simazina entre 1 e 2 µg L⁻¹ são geralmente encontrados nos Estados Unidos, sendo um dos principais contaminantes de águas

subterrâneas e superficiais, incluindo mananciais de abastecimento público (DPR, 2004; WHO, 1996). De acordo com Carmo et al. (2013), a simazina é um herbicida pouco tóxico e de risco ambiental moderado, uma vez que possui uma alta DL50. No entanto, apresenta característica de persistência ambiental, justificando a preocupação quanto à toxicidade crônica e até mesmo possível bioacumulação. Existe ainda a suspeita de que a simazina, da mesma forma que a atrazina, possa atuar na conversão de testosterona a estrógeno, uma vez que a atividade da enzima catalisadora aromatase pode ser induzida *in vitro* pela adição deste composto (MORAES et al., 2008; SANDERSON 2000).

O valor máximo permitido para o simazina em água destinada para o consumo humano, determinado pela Portaria MS 2914/2011 é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e não tem concentração prevista pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

7.7 Tebutiuron

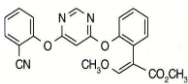
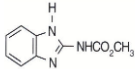
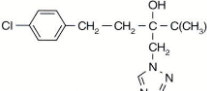
O uso do tebutiuron (1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil ureia) é autorizado para aplicação em plantas infestantes das culturas de cana de açúcar e para pastagens (ANVISA, 2003). Esse composto age como inibidor do fotossistema II, bloqueando o transporte de elétrons. Possui meia vida em torno de 360 dias, com elevada solubilidade em água (2.500 mg L^{-1}) (SANTANA, 2012). O tebutiuron é utilizado frequentemente na cultura da cana e estudos desenvolvidos por Gomes et al (2005) na região do aquífero Guarani, demonstram que o herbicida tem alto potencial de lixiviação em diferentes tipos de solos. Ferracini et al. (2005) desenvolveram métodos analíticos eficientes para a detecção do tebutiuron em amostras de águas subterrâneas provenientes também do Aquífero Guarani. Na região de Ribeirão Preto, o tebutiuron foi detectado em estudos realizados por Gomes et al. (2001), os quais obtiveram concentrações entre $0,01$ a $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado.

As concentrações máximas permitidas para o tebutiuron nos corpos hídricos e na água destinada ao consumo humano não estão previstas na legislação brasileira (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

8. Fungicidas

Fungicidas são compostos químicos que causam a inibição do crescimento de fungos ou provocam a sua destruição (MARTINS, 2004). Ao serem utilizados no ambiente, podem também atuar em organismos não alvo, causando diversos efeitos como desregulação endócrina (MIRANDA, 2012). Geralmente, esses compostos são aplicados de forma preventiva na lavoura, uma vez que as doenças provocadas por fungos são de difíceis tratamentos (COSTA, 2012). As informações a respeito das características químicas e classificações toxicológicas e ambientais dos compostos estudados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados químicos, classificação toxicológica, de periculosidade ambiental e ingestão diária aceitável dos fungicidas estudados.

Fungicida	Grupo químico	Fórmula molecular	Estrutura química	Nº CAS	CT	CPA	IDA
Azoxistrobina	Estrobilurina	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅		131860-33-8	III	II ou III*	0,02 mg/kg
Carbendazim	Benzimidazol	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂		10605-21-1	III	II ou III*	0,02 mg/kg
Tebuconazol	Triazol	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O		107534-96-3	IV	i, II ou III*	0,3 mg/kg

CAS: número de referência de compostos e substâncias químicas adotados pelo Chemical Abstract Service; CT: classificação toxicológica; CPA: classificação de periculosidade ambiental; IDA: ingestão diária aceitável; *Variação de acordo com a formulação comercial.

8.1 Azoxistrobina

A azoxistrobina (metil (E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxy)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato) é utilizada em diversas culturas, como frutas (abacate, banana, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, morango, pêsego e uva, amendoim, milho, soja e trigo). A ingestão diária aceitável (IDA) para a azoxistrobina é de 0,02 mg/kg (ANVISA, 2014). Os fungicidas da classe das estrobilurinas possuem ação sistêmica, com ação na respiração mitocondrial dos fungos alvo (WU; TIEDEMAN, 2001). Atualmente, a azoxistrobina é um dos fungicidas mais utilizados no mundo (Syngenta, 2015). Possui boa solubilidade em água, o que favorece seu transporte e conseqüente contaminação de águas superficiais (Andrade, 2011). Segundo o relatório da FAO (2009) sobre o

composto, a azoxistrobina é considerada extremamente tóxica para organismos aquáticos e seu monitoramento em compartimentos aquáticos é extremamente importante.

As concentrações máximas permitidas para a azoxistrobina nos corpos hídricos e na água destinada ao consumo humano não estão previstas na legislação brasileira (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

8.2 Carbendazim

De acordo com a monografia da ANVISA (2012), o uso do carbendazim (metil benzimidazol-2-ilcarbamato) é autorizado para aplicação foliar em culturas de algodão, citros, feijão, maçã, soja e trigo, bem como aplicação em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e soja. O valor máximo permitido (VMP) do carbendazim é previsto na Portaria MS 2914/2011 em $120 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

O carbendazim é considerado altamente persistente no ambiente, muito tóxico para organismos aquáticos, tóxico para aves e abelhas e baixa capacidade de bioacumulação (IBAMA, 2010; Coutinho et al., 2006; PAN, 2006). Estudos desenvolvidos por Ribeiro e Dores (2013) na região de Mato Grosso, Brasil, detectaram a presença do carbendazim em amostras de água superficial, com concentrações variando entre 0,4 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

Jiang et al (2015) relataram a toxicidade do carbendazim para o sistema reprodutivo e endócrino de animais e humanos. De acordo com a *Food and Drug Administration* (FDA), o consumo do carbendazim foi associado ao aumento do risco de tumores de fígado, o que levou o produto a ser proibido nos EUA (SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014).

A concentração máxima permitida para o carbendazim, em água para consumo humano, determinada pela Portaria MS 2914/2011 é de $120 \mu\text{g L}^{-1}$ e não está prevista na Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

8.3 Tebuconazol

O tebuconazol ((RS)-1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4 triazol-1-metil) pentan-3-ol) está no mercado brasileiro em um grande número de formulações (FRAGA, 2012). Possui atividade fungicida de ação sistêmica, atuando como inibidor da desmetilação na via metabólica do ergosterol para a biossíntese do esterol, um componente esterol essencial da membrana plasmática de fungos (TODESCHINI, 2013; MIRANDA, 2012; MENEGOLA, et al., 2006). É utilizado para o controle de fungos que atacam diversos

tipos de lavoura, de uso foliar em diversas culturas, como abacaxi, abóbora, algodão, alho, amendoim, arroz, aveia, banana, batata, berinjela, beterraba, cacau, café, cana de açúcar, cebola, cenoura, cevada, feijão, soja, sorgo e trigo, dentre outras. A Portaria MS 2914/2011 indica como concentração máxima permitida deste composto de $180 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelo tebuconazol ocorre principalmente devido ao carreamento através da chuva e a adsorção do composto em partículas de sedimentos presentes no meio aquático (SEHNEM, 2009). É considerado um composto muito tóxico para organismos aquáticos, como peixes, algas e microcrustáceos (TODESCHINI, 2013).

Algumas pesquisas apontam que os triazóis possuem característica de desregulação endócrina, onde ratos expostos durante o período de gestação tiveram alterações no seu desenvolvimento, diminuição da massa corporal dos fetos, aumento do período gestacional e em fêmeas prenhes expostas demonstraram menor ganho de peso, menor quantidade de corpos lúteos e mortes (SOARES; MARTIN, 2015; MIRANDA, 2012).

A concentração máxima permitida para o tebuconazol, em água para consumo humano, determinada pela Portaria MS 2914/2011 é de $180 \mu\text{g L}^{-1}$ e não está prevista na Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2011; BRASIL, 2005).

De acordo com os dados obtidos relacionados ao volume de agrotóxico consumido no Brasil nos últimos anos e os impactos ambientais e para a saúde pública provocados pela utilização destes insumos químicos, observa-se a necessidade de mais pesquisas, mais rigor das legislações brasileiras e principalmente, maior avaliação dos riscos provocados pela utilização destes compostos. O modelo agropecuário brasileiro, baseado na intensa utilização de compostos químicos, tem mostrado dados preocupantes para o meio ambiente e para a saúde humana e animal.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Investigar a presença de agrotóxicos em amostras de águas de manancial e de abastecimento público provenientes do Rio Tibagi – Paraná.

Objetivos Específicos

Determinar os parâmetros físico-químicos de pH, cor, turbidez e condutividade das amostras.

Identificar e quantificar em amostras de água de manancial e de abastecimento público da ETA Tibagi, os agrotóxicos ametrina, atrazina, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, clomazona, clorpirifós, diuron, hexazinona, imidacloprid, malation, simazina, tebuconazole e tebutiuron empregando de Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas sequencial (LC-MS/MS).

Comparar as concentrações obtidas com os padrões descritos em legislação brasileira, quando houver.

ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO

**DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE MANANCIAL E DE
ABASTECIMENTO PÚBLICO DO MUNICÍPIO DE LONDRINA, PARANÁ, BRASIL**

O artigo será submetido à Revista Bulletin of Environmental Contamination and
Toxicology

Determinação de agrotóxicos em águas de manancial e de abastecimento público do município de Londrina, Paraná, Brasil.

Laura Fernanda Condota Borba de Souza¹, Cassiana Carolina Montagner², Mariana Bortholazzi Almeida³, Emília Kiyomi Kuroda⁴, Cristiane Vidal², Roberta Lemos Freire¹.

¹ Departamento de Medicina Veterinária Preventiva, Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, Paraná, Brasil; ² Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil; ³ Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, Paraná, Brasil; ⁴ Departamento de Construção Civil, Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, Paraná, Brasil.

Resumo

O modelo de agricultura brasileira é baseado no uso intensivo de agrotóxicos. Uma vez no ambiente, estes compostos podem atingir os corpos de água, principalmente via lixiviação dos solos, expondo a biota aquática e os seres humanos a esses contaminantes. O objetivo deste estudo foi identificar e quantificar os agrotóxicos ametrina, atrazina, simazina, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, clomazona, clorpirifós, diuron, hexazinona, imidacloprido, malation, tebuconazol e tebutiuram em amostras de águas de manancial e de abastecimento público provenientes de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) do município de Londrina, PR. Foram coletadas 16 amostras de águas de manancial e de abastecimento público, quinzenalmente, entre dezembro de 2014 e julho de 2015. O preparo de amostras para análise de agrotóxicos foi realizado utilizando-se a extração em fase sólida (SPE) com cartuchos C-18 500 mg (Phenomenex). A determinação dos compostos de interesse foi feita empregando Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS/MS). Nas amostras de água de manancial, foram detectados os compostos atrazina (68%), azoxistrobina (93%), carbendazim (87%), diuron (62%), imidacloprid (93%) e simazina (18%). Os compostos quantificados em amostras de água de manancial foram atrazina (12%), azoxistrobina (93%), carbendazim (56%) e imidacloprid (25%). Nas amostras de água para abastecimento público, foram detectados os compostos atrazina (87%), azoxistrobina (93%), carbendazim (6%), diuron (75%), imidacloprid (93%) e simazina (18%). Os compostos quantificados nas amostras de água para abastecimento público foram atrazina (25%), azoxistrobina (87%), carbendazim (6%) e imidacloprid (12%). Alguns dos compostos estudados são contemplados pela legislação brasileira, no entanto as concentrações determinadas neste trabalho foram menores que os valores máximos permitidos para cada composto.

Palavras-chave: pesticida, contaminação, LC-MS/MS, qualidade de água, inseticidas, herbicidas, fungicidas.

Abstract

Brazilian agricultural model is based on intensive pesticides use. Once in the environment, these compounds might target hydric sources, mainly through soil lixiviation, exposing water biota as well as humans to contaminants. The objective of this research was identify the presence of pesticides as ametrine, atrazine, azoxystrobin, carbendazin, carbofuran, clomazona, chlorpirifos, diuron, hexazinona, imidacloprid, malathion, simazine, tebuconazole and tebuthiuron, on wellspring water samples and public sourcing water samples from the city of Londrina, Paraná State, Brazil. There were collected 16 wellspring water samples (1 litter each) fortnightly, from December of 2014 until July of 2015. The prepare of samples, to determination of pesticides, were done using Solid Phase Extraction (SPE) with 3 mL C-18 de 500mg cartridges. Pesticides determination were realized using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). At the samples on source water, there were detected the compounds atrazine (68%), azoxystrobin (93%), carbendazim (87%), diuron (62%), imidacloprid (93%) and simazine (18%). The compounds quantified on wellspring water were atrazine (12%), azoxystrobin (93%), carbendazim (56%) and imidacloprid (25%). At the public sourcing water, were detected the compounds atrazine (87%), azoxystrobin (93%), carbendazim (6%), diuron (75%), imidacloprid (93%) and simazine (18%). The compounds quantified on public sourcing water were atrazine (25%), azoxystrobin (87%), carbendazim (6%) and imidacloprid (12%). Some of the studied compounds are restricted by Brazilian legislation, although the concentrations determined in this research were inferior that maximum concentrations allowed to each compound.

Keywords: pesticide, contamination, LC-MS/MS, water quality, insecticide, herbicide, fungicide

Introdução

O uso intensivo de insumos agrícolas, como os agrotóxicos, vem sendo visto como uma ferramenta para otimizar a produção e controlar pragas, no entanto ao serem lançados no ambiente, favorecem o surgimento de efeitos adversos à flora e à fauna (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013). O Brasil é considerado o maior consumidor de agrotóxicos do mundo desde 2008 (BRASIL, 2014). Portanto os riscos relacionados à exposição da biota e dos seres

humanos a estes compostos é uma realidade que deve ser considerada relevante no país (BRASIL, 2013; FAO, 2014).

A utilização desses compostos contamina as águas e atinge organismos não alvos, provocando diversos efeitos como alterações no sistema endócrino de animais e humanos, devido à exposição crônica mesmo em concentrações traços (MONTAGNER et al., 2014; GRANELLA et al., 2013). Os mananciais de água subterrânea e de água superficial estão expostos aos agrotóxicos utilizados em áreas agrícolas e não agrícolas, uma vez que os recursos hídricos atuam como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região (SILVA et al., 2011; RIBEIRO; LOURENCETTI, et al., 2007). Após a aplicação, os agrotóxicos sofrem diversos processos físicos, químicos e biológicos, o que determina o seu comportamento no ambiente, sendo a lixiviação o fator mais importante relacionado à contaminação dos corpos d'água (SPADOTTO et al., 2004).

Devido ao grande número de agrotóxicos permitidos para uso nas mais diferentes culturas no Brasil e a capacidade de provocar efeitos adversos aos organismos não alvos, faz-se necessário ampliar o conhecimento sobre o cenário de contaminação tanto dos corpos d'água, em especial daqueles que servem para abastecimento público, nas mais diferentes regiões do país (RIBEIRO; DORES, 2013). O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença de agrotóxicos nas amostras de águas de manancial e tratadas coletadas em uma Estação Pública de Tratamento de Água, do município de Londrina, Paraná, Brasil, empregando uma técnica analítica seletiva e de alta sensibilidade, que permitirão complementar o entendimento do cenário de contaminação por agrotóxicos no país e, subsidiar assim, futuras tomadas de decisões no âmbito de políticas públicas relacionadas à gestão da qualidade de águas no país.

Material e Métodos

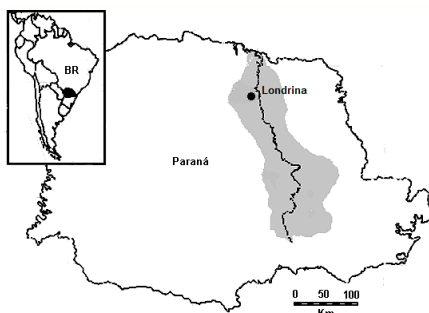
1 Local do Estudo e caracterização da região

Londrina está localizada ao norte do estado do Paraná, latitude entre 23°08'47'' e 23°55'46'' Sul e longitude entre 50°52'23'' e 51°19'11'' Oeste e possui uma população estimada em 510.707 habitantes (IBGE, 2015). A pluviosidade anual é estimada em 1873,9 mm (2013) e temperatura média anual de 21,1 °C (LONDRINA, 2013).

O estudo foi realizado em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) do município de Londrina, Paraná, que apresenta como manancial de captação o Rio Tibagi, com volume de água na captação em média de 1446 L por segundo (Figura 1). A bacia do Rio Tibagi ocupa cerca de 13% do estado do Paraná e conta apenas com 3,8% da vegetação original, devido a degradação ambiental decorrente do desenvolvimento da agricultura, pecuária e da indústria (SOARES;

MEDRI, 2002).

Figura 1 - Bacia Tibagi no Estado do Paraná.



Fonte: <http://www.uel.br/projetos/tibagi/BACIA.HTM>

2 Amostragem

As 32 amostras foram coletadas na ETA Tibagi, com periodicidade quinzenal, incluindo períodos chuvosos e de seca, entre os meses de dezembro de 2014 e julho de 2015. Foram coletados 1L de água de manancial e 1L de água de abastecimento público clorada (SILVA et al., 2011), dentro da própria estação.

Os frascos de polietileno descartáveis para coleta das amostras foram previamente lavados com água ultra pura e deixados para secagem em temperatura ambiente. As amostras foram mantidas sob refrigeração até o momento da extração dos agrotóxicos de interesse, realizada no mesmo dia da coleta.

3 Parâmetros físico- químicos

As análises dos parâmetros físico-químicos foram realizadas segundo parâmetros e métodos analíticos, descritos em APHA, AWWA, WEF (2012), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Métodos e equipamentos utilizados nas análises dos parâmetros físico-químicos.

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2012)	Método	Equipamento (modelo/marca)
pH	4500 H ⁺ B	Potenciométrico	pHmetro Digimed DM-2P Agitador FISATOM 761
Condutividade	2510 B	Potenciométrico	Condutivímetro Digimed DM- 3P
Turbidez (uT)	2130 B	Nefolométrico	Turbidímetro HACH 2100Q
Cor aparente (uH)	2120 C	Espectrofotométrico ($\lambda= 450$ nm)	Espectrofotômetro Nanocolor Vis MN (Macharey - Nagel)

4 Seleção dos pesticidas

Os agrotóxicos estudados foram selecionados baseados em um levantamento feito sobre os compostos comercializados no estado do Paraná, Brasil. De acordo com dados do IBGE (2015), o Paraná é o segundo maior produtor de grãos do país, como arroz, aveia, feijão, soja, cana de açúcar, milho, trigo, laranja, batata e mandioca. O inseticida clorpirifós atualmente é de comercialização proibida.

Os inseticidas, herbicidas e fungicidas são de diferentes classes químicas: metilcarbamatos (carbofurano), neocotinóides (imidacloprido), organofosforados (clorpirifós e malation), triazinas (ametrina, atrazina, simazina e hexazinona), isoxazolidinona (clomazona), uréias substituídas (diuron e tebutiurom), estrobilurina (azoxistrobina), benzimidazol (carbendazim) e triazóis (tebuconazol). As propriedades físico químicas dos agrotóxicos selecionados estão representadas no Quadro 1.

5 Reagentes e padrões

Os padrões e o grau de pureza utilizados foram ametrina (98,5%), atrazina (98,8%), azoxistrobina (99,7%), carbendazim (97%), carbofurano (99,9%), clomazona (99,7%), clorpirifós (99,7%), diuron (99,6%), hexazinona (99,9%), imidacloprido (99,9%), malation (97,5%), simazina (99,9%), tebuconazole (99,7%) e tebutiurom (99,9%), (Sigma-Aldrich®). Soluções estoque individuais (400 mg L⁻¹) foram preparadas com os padrões sólidos diluídos em metanol e estocados em frascos de vidro âmbar em temperatura de -4°C. Foram preparadas soluções de calibração em diferentes concentrações (500, 100, 50, 10, 5 e 1 µg L⁻¹), juntamente com solução

Os analitos foram extraídos das amostras a uma vazão de 2 mL min⁻¹. Após a passagem da amostra, o cartucho foi lavado com volume de 3 mL de água ultra pura. Os cartuchos foram secos por 20 minutos no manifold sob vácuo e mantidos em freezer a -4 °C até o momento da eluição.

A eluição dos analitos de interesse foi feita com 3 mL de metanol e 3 mL de acetonitrila. Após a eluição, os cartuchos foram descartados e os extratos das amostras foram mantidos em tubos de ensaio apropriadamente limpos. O solvente foi evaporado até total secura com fluxo suave de gás nitrogênio ultra puro. Os compostos de interesse foram recuperados com volume final de 1mL de uma solução de água e metanol 70/30 (v/v) e agitados no vórtex até a dissolução completa. Os extratos finais foram então filtrados com filtro de nylon (diâmetro 13 mm, poro 0,20 µm) e transferidos para os vials com 2 mL de capacidade.

6 Determinação dos agrotóxicos por LC-MS/MS

As análises por LC-MS/MS foram realizadas utilizando um cromatógrafo Agilent 1200 Series LC acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 6410 com fonte de ionização por electrospray (ESI) e analisador triplo quadrupolo. O software MassHunter foi utilizado para controle da instrumentação e avaliação dos dados cromatográficos.

A separação cromatográfica foi realizada a 30° C, com coluna de fase reversa Zorbax SB-C18 (2.1 x 30 mm, tamanho de partícula 3,5 µm) e eluição gradiente aquosa de ácido fórmico 0,01% com metanol. A fase móvel foi filtrada em membrana de nylon 0,22 µm (Sigma-Aldrich®). A vazão foi 0,3 mL min⁻¹. Com o aumento de concentração do solvente orgânico de 30% a 60% em 1,2 min, mantendo-se por 3 minutos para aumentar para 70% em 3,5 min e mantido constante por mais 4 minutos. Depois de reajustado para as condições iniciais, o sistema foi reequilibrado durante 5 minutos. O volume de injeção foi de 10 µL.

Depois da separação cromatográfica, os compostos foram ionizados por ESI operando em modo de ionização positiva para todos os compostos. Os seguintes parâmetros foram usados: gás de secagem com vazão de 10 L min⁻¹ e temperatura de 350 °C, gás de nebulização com pressão de 20 psi, e tensão capilar de 4000 V. O gás utilizado para colisão foi o nitrogênio. O modo de aquisição foi por monitoramento de múltiplas reações (MRM) e as transições entre os íons precursor-produto foram usadas para confirmação e quantificação dos compostos estudados (Tabela 2). Os parâmetros instrumentais para o desenvolvimento do método analítico estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 2 - Parâmetros de aquisição para cada agrotóxico em equipamento LC-MS/MS.

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	Íon precursor (m/z)	Íon produto (m/z)	Energia de colisão (eV)	Polaridade
Ametrina	5,8	228,2	186,1	15	Positiva
Atrazina	5,7	216,2	174,1	15	Positiva
Azoxistrobina	7	404,2	344,1	5	Positiva
Carbendazin	0,8	192,1	160,1	20	Positiva
Carbofurano	4,7	222	123	10	Positiva
Clomazona	6,4	240,1	125	1	Positiva
Clorpirifós	7,5	350	198	20	Positiva
Diuron	6	233	72,1	20	Positiva
Hexazinona	4,7	253,2	171,1	8	Positiva
Imidacloprid	1,1	256	175,1	15	Positiva
Malation	7,3	331	99	15	Positiva
Simazina	4,3	202	124	15	Positiva
Tebuconazol	9,2	308,2	70	10	Positiva
Tebutiuron	5	229,1	172,1	10	Positiva

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais utilizados para a validação do método analítico em LC-MS/MS.

Agrotóxicos	Parâmetros Instrumentais Faixa Linear (pg L ⁻¹)	Coefficiente de regressão (r)	LDI (pg L ⁻¹)	LQI (pg L ⁻¹)	LD (pg L ⁻¹)	LQ (pg L ⁻¹)
Ametrina	184 - 150	0,9493	60,6	183,8	24	74
Atrazina	225 - 150	0,9269	74,2	224,8	30	90
Azoxistrobina	33 - 150	0,9983	10,8	32,7	4	13
Carbendazin	41 - 150	0,9973	13,5	40,9	5	16
Carbofurano	49 - 150	0,9961	16,2	49,2	6	20
Clomazona	247 - 150	0,9134	81,6	247,4	33	99
Clorpirifós	9 - 150	0,9999	3	9,3	1	4
Diuron	61 - 150	0,9941	20	60,8	8	24
Hexazinona	56 - 150	0,9949	18,5	56,3	7	23
Imidacloprid	45 - 150	0,9967	14,9	45,3	6	18
Malation	190 - 150	0,9462	62,6	189,8	25	76
Simazina	57 - 150	0,9947	18,9	57,5	8	23
Tebuconazol	68 - 150	0,9926	22,4	67,9	9	27
Tebutiuron	49 - 150	0,9962	16	48,5	6	19

LDI: limite de detecção instrumental do método analítico; LQI: limite de quantificação instrumental; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

Resultados e Discussão

Os valores obtidos das mensurações dos parâmetros físico químicos são mostrados na Tabela 4.

Os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) do método analítico foram determinados na ordem de ng L^{-1} . As amostras foram consideradas positivas quando detectadas em concentrações acima do limite de detecção e as concentrações determinadas apenas quando superiores ao limite de quantificação do método analítico. As amostras foram consideradas negativas (ND) quando determinadas em concentrações abaixo do limite de detecção do método. Os agrotóxicos detectados nas amostras em concentrações maiores que o LD e menores que o LQ foram, portanto, considerados positivos, mas não foram quantificados e foram expressos como valores menores que o limite de quantificação do método (<LQ).

Durante o período de estudo, dos 14 agrotóxicos de interesse, quatro foram quantificados nas amostras de águas de manancial e tratada (carbendazim, imidacloprido, atrazina e azoxistrobina) e outros dois, foram identificados, mas não puderam ser quantificados em concentrações acima do limite de quantificação do método analítico (simazina e diuron). Os compostos carbofurano, hexazinona, tebutiurum, ametrina, clomazona, malation, clorpirifós e tebuconazol não foram detectados em nenhuma amostra em concentrações acima dos limites de detecção do método analítico (Tabela 5).

Tabela 4 – Resultados das mensurações dos parâmetros físicos químicos das 16 amostras de água de manancial e 16 de abastecimento público, de dezembro de 2014 a julho de 2015.

Parâmetros e Valores	AM				AP			
	pH	Condutividade (mS cm-1)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH	Condutividade (mS cm-1)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)
Valor mínimo	5,69	41	8,67	30	5,56	61	0,16	2
Valor máximo	8,06	58	468	1962	8,14	81	7	88
Mediana	6,43	50	34,2	264	6,6	70	0,31	30

AM: água de manancial; AP: água de abastecimento público.

Tabela 5: Frequência de detecção, concentrações mínima, máxima e média e os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os agrotóxicos analisados em 16 amostras de água de manancial e 16 amostras para abastecimento público coletadas em Londrina, PR, de dezembro de 2014 a julho de 2015.

Agrotóxicos	Frequência de amostras positivas %				Concentrações (ng L ⁻¹)						Legislações brasileiras			
	> LD		> LQ		Mínima		Média		Máxima		LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	CONAMA 357/2005	PORTARIA 2914/2011
	M	AP	M	AP	M	AP	M	AP	M	AP				
Ametrina	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	24	74	-	-
Atrazina	68,7	87,5	12,5	25	165,6	101,2	216,2	145,7	265,8	241,9	30	90	2 µg L ⁻¹	2 µg L ⁻¹
Azoxistrobina	93,7	93,7	93,7	87,5	15,7	15,5	27,9	23,3	49,1	38,9	4	13	-	-
Carbendazin	87,5	6,2	56,2	6,2	16,4	-	18,8	86,5	23,8	-	5	16	-	120 µg L ⁻¹
Carbofurano	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6	20	-	7 µg L ⁻¹
Clomazona	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33	99	-	-
Clorpirifós	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	4	-	30 µg L ⁻¹
Diuron	62,5	75	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8	24	-	90 µg L ⁻¹
Hexazinona	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7	23	-	-
Imidacloprido	93,7	93,7	25	12,5	11,8	26,3	27,1	36,7	50,8	47,1	6	18	-	-
Malation	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25	76	100 µg L ⁻¹	-
Simazina	18,7	18,7	0	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8	23	-	2 µg L ⁻¹
Tebuconazol	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9	27	-	180 µg L ⁻¹
Tebutiuron	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6	19	-	-

LD: limite de detecção do método analítico; LQ: limite de quantificação do método analítico; ND não detectado em concentrações acima do LD; <LQ valores detectados abaixo do limite de quantificação do método. Amostras positivas: concentração maior que o LD; M: amostras de água de manancial; AP: amostras de água para abastecimento público. Resolução CONAMA 357/2005 do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2005). Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

Grande parte dos compostos não tem valores estipulados pela legislação brasileira e após um composto ser legislado, ele passa a ser monitorado. Para os compostos estudados, a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), especifica apenas para atrazina, simazina e malation os valores máximos de 2,0; 2,0; e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para a presença destes compostos nos corpos hídricos. Entretanto, na Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, que trata dos padrões de potabilidade da água para o consumo humano, foram estabelecidos os VMP apenas para os compostos atrazina (2 $\mu\text{g L}^{-1}$), carbendazim (120 $\mu\text{g L}^{-1}$), carbofurano (7 $\mu\text{g L}^{-1}$), clorpirifós (30 $\mu\text{g L}^{-1}$), diuron (90 $\mu\text{g L}^{-1}$), simazina (2 $\mu\text{g L}^{-1}$) e tebuconazol (180 $\mu\text{g L}^{-1}$). Os demais agrotóxicos podem ser considerados contaminantes emergentes, ou seja, são novos compostos comercializados, cuja legislação não contempla o VMP. De acordo com a USEPA (2010), contaminantes emergentes são poluentes que atualmente não estão incluídos em programas de monitoramento, mas que podem ser incluídos futuramente dependendo de estudos sobre sua toxicidade, efeitos e a ocorrência no meio ambiente.

O inseticida imidacloprido foi detectado em quinze das 16 amostras de águas de manancial e tratada coletadas (93 % para ambas), porém, apenas quatro amostras de água de manancial e duas amostras de água tratada apresentaram concentrações maiores que o limite de quantificação do método (18 ng L^{-1}). Nas amostras de água de manancial a concentração média do imidacloprido foi de 27 ng L^{-1} e nas amostras de água de abastecimento foi de 36 ng L^{-1} . O imidacloprido pertence ao grupo dos neocotinóides, está temporariamente proibido na União Européia e tem uso proibido da Itália. No Brasil sua liberação está em processo de reavaliação pelo IBAMA, devido aos seus efeitos tóxicos para organismos não alvo, principalmente as abelhas (Carrilho, et al., 2013; USEPA, 2008). Seu uso é autorizado para diversas culturas como soja e trigo (ANVISA, 2012) e tem aumentado principalmente em vista da diminuição da utilização do inseticida clorpirifós, pois possuem mecanismos de ação similares. Bortoluzzi et al. (2006), avaliaram amostras de água superficial em uma microbacia hidrográfica de cabeceira, na região de Agudo (RS) e detectaram a presença do imidacloprid, por HPLC/UV, em concentrações variando entre 2,1 a 0,38 $\mu\text{g L}^{-1}$. Bortoluzzi et al. (2007) avaliaram a presença de imidacloprid em amostras de água superficial dos rios Jacuí, Guaporé e Camaquã (RS), utilizando HPLC-DAD e detectaram concentração média de 4,53 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Estudos sobre o potencial de contaminação de águas pelo imidacloprid realizados por Martini et al. (2011) avaliaram-no como alto potencial de transporte dissolvido em água. Ainda demonstraram que possui alta probabilidade de lixiviação, o que condiz com os resultados encontrados por Bortoluzzi et al. (2007), que detectaram o composto como contaminante de águas subterrâneas. Segundo a USEPA (2006), a hidrólise do imidacloprid em água ocorre entre 33 a 44

dias sob temperatura ambiente (25°C) e pH em torno de 7.

O herbicida atrazina foi detectado em onze amostras de água de manancial (68%) e em catorze amostras de água tratada (87%), apresentando as maiores concentrações dentre os compostos estudados, com média de 216 ng L⁻¹ nas águas do manancial e 145 ng L⁻¹ nas águas tratadas. A atrazina é um contaminante comum de corpos de águas (Coutinho, et al., 2005), uma vez que sua utilização é indicada para controle de plantas daninhas em diferentes culturas, como milho, soja e trigo (CASTRO, 2009).

Utilizada mundialmente, a atrazina é considerada um contaminante de ecossistemas aquáticos, inclusive de águas subterrâneas (Moreira et al., 2012; Bortoluzzi et al., 2006; Pessoa et al., 2003). Estudos com peixes demonstram efeitos adversos promovidos por este composto, como diminuição de enzimas antioxidantes e de biotransformação em células hepáticas de peixes expostos, bem como danos ao DNA em diferentes tipos de células (Santos; Martinez, 2012). Segundo o relatório da USEPA (2007), a atrazina é classificada como desregulador endócrino e estudos desenvolvidos mostraram que é o contaminante mais frequente de águas superficiais nos EUA. A atrazina esteve presente em 47% das amostras de água analisadas por GC/MS, coletadas do Rio do Alto Mississipi (EUA), em concentrações médias de 0,15 µg L⁻¹ (TAGERT; MASSEY; SHAW, 2014).

O fungicida carbendazim foi detectado em 14 amostras de água do Rio Tibagi (87%), com valor médio de concentração de 19 ng L⁻¹. No entanto foi detectado em apenas uma das amostras de água tratada (6%), em concentração de 87 ng L⁻¹. Esse composto é amplamente utilizado para controle de doenças fúngicas em diversos tipos de culturas, como soja, trigo, milho e feijão. Apresenta grande potencial de transporte em água, devido principalmente ao seu alto tempo de meia vida na água (350 dias). De acordo com Coutinho et al. (2006), a persistência do carbendazim no ambiente é variável, mas geralmente sua permanência é prolongada, favorecendo a contaminação ambiental. A presença do carbendazim no ambiente pode estar relacionada ao aumento de sua solubilidade em temperaturas mais altas (Silva; Barros; Pavão, 2014), o que pode ter ocorrido durante o período do estudo, uma vez que as amostras que apresentaram maiores concentrações foram coletadas no mês de dezembro de 2014, com temperatura média de 29,5 °C no dia da coleta (IAPAR, 2014).

Ribeiro et al. (2013) determinaram a presença do carbendazim em amostras de água superficial em região de nascente degradada do Rio São Lourenço, empregando HPLC/DAD em concentrações variando de 4 a 28 µg L⁻¹. Muitos estudos vêm demonstrando os efeitos tóxicos que o carbendazim pode promover em animais, como alterações na reprodução e no sistema endócrino de ratos e outros mamíferos, bem como em organismos aquáticos, como indução à apoptose, toxicidade imunológica e desregulação endócrina (Jiang, et al., 2015; Jiang et al., 2014;

Cuppen, et al., 2000).

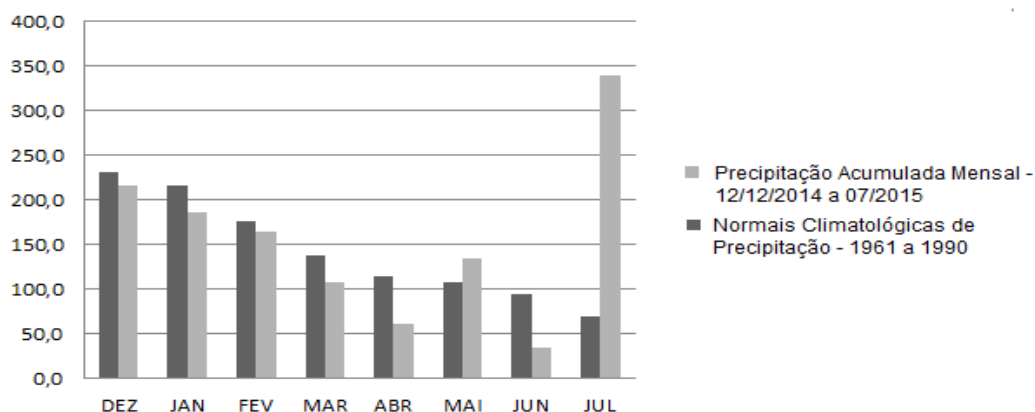
Dentre os compostos detectados no presente estudo, a azoxistrobina, fungicida da classe das estrobilurinas, foi o composto mais frequentemente detectado nas amostras de água de manancial e tratada (93%) e quantificado em 93% das amostras de água de manancial e 87% nas amostras de água para abastecimento público, com valores médios de concentração de 28 ng L⁻¹ e 23 ng L⁻¹, respectivamente.

A azoxistrobina é o fungicida mais utilizado no mundo (Rodrigues et al., 2015). Segundo o relatório da USEPA (2006), é considerado um composto muito perigoso ao meio ambiente e altamente tóxico para organismos aquáticos e, portanto, deve ser monitorado com maior frequência nos corpos d'água. No mês de maio/2015 foram encontrados os maiores valores de azoxistrobina tanto na água de manancial como na água tratada. Esse valor pode estar relacionado ao fato de que a pluviosidade foi maior do que a média histórica esperada para este mês, de acordo com a Figura 2, pois apesar de ser pouco solúvel em água, pode ter sido lixiviado para o manancial.

O diuron foi detectado em dez amostras de água de manancial (62%) e doze amostras de água de abastecimento público (75%). No entanto, as concentrações detectadas foram abaixo do limite de quantificação do método (24 ng L⁻¹). O diuron é um herbicida amplamente utilizado para controle de plantas daninhas em diferentes culturas no Paraná, como cana de açúcar, café, milho, soja e trigo. De acordo com Garcia et al (2012), o diuron é um composto considerado pouco móvel e com baixa solubilidade em água, o que pode ser relacionado às baixas concentrações detectadas neste estudo.

O herbicida simazina foi detectado em três amostras de água de manancial e três de água de abastecimento público, representando 18% das amostras, em concentrações abaixo dos limites de quantificação (23 ng L⁻¹). Segundo Dores e De-Lamonica-Freire (2001), a simazina tem característica de solubilidade mediana em água e potencial de contaminação de águas.

Figura 2 - Normais climatológicas de precipitação (1961 – 1990) e média de pluviosidade ocorrida nos meses de dezembro de 2014 a julho de 2015.



Fonte: Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (2015); Instituto Nacional de Meteorologia (1992);

De uma forma geral, os compostos foram detectados em concentrações muito baixas nas amostras de água de manancial e de água tratada. No entanto, não se pode excluir a possibilidade de ocorrência de impacto sobre a sanidade ambiental, vegetal e animal, pois algumas destas substâncias têm sido indicadas como prováveis compostos de ação mutagênica e de desregulação endócrina. Além disso, estudos demonstram que a exposição crônica aos agrotóxicos pode promover efeitos deletérios em organismos não alvos e inclusive em populações humanas (Burillo-Putze et al., 2014; Oliveira et al., 2014; Rigotto et al., 2013; Costa; Teixeira, 2012; Caldas; Souza, 2000).

É importante ainda destacar que as amostragens realizadas foram pontuais e as amostras de água para abastecimento público não representam a água do manancial nestes casos, podendo ainda o tratamento da água provocar a dessorção dos agrotóxicos que poderiam estar aderidos ao sedimento. A variação das concentrações não é considerada significativa, uma vez que as concentrações foram da ordem de ng L^{-1} .

Para os compostos cuja dose máxima é prevista em legislação, é importante ressaltar que existem leis mais restritivas do que a legislação brasileira. Na União Européia (UE) estabeleceu-se no regulamento (CE) nº 396/2005 de 23 de fevereiro de 2005, o valor máximo $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de concentração para qualquer agrotóxico em água para o consumo humano, sendo que o valor total permitido para a concentração total de agrotóxicos é de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. A exceção ocorre apenas os compostos aldrin, dieldrin e heptacloro, em valores máximos de $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (CE, 2005).

Conclusão

Considerando os resultados obtidos das amostras de água de manancial do Rio Tibagi, nota-se que existe a contaminação por agrotóxicos e que os valores obtidos foram menores do que os valores estipulados em legislação para os compostos previstos, de acordo com a Resolução Conama 357/2005. Da mesma forma, a concentração determinada para água de abastecimento público para os compostos previstos encontra-se dentro do padrão de potabilidade de água previsto pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde. No período da pesquisa, foram obtidos resultados positivos ($> LD$) para o inseticida imidacloprido, os herbicidas atrazina, diuron e simazina e os fungicidas carbendazim e azoxistrobina, do qual apenas a atrazina e o carbendazim possuem valores estipulados pela Portaria nº 2914/2011 e apenas a atrazina está prevista na Resolução Conama 357/2005. A análise dos parâmetros físico-químicos das amostras de água para abastecimento público se enquadraram dentro dos limites estipulados pela legislação.

Este estudo demonstrou que a utilização de agrotóxicos tem acarretado impacto aos recursos hídricos do Rio Tibagi.

A avaliação dos compostos serviu de base para o conhecimento dos principais compostos que estão sendo utilizados na agricultura da região do entorno do Baixo Tibagi e seus afluentes, bem como forneceu parâmetros importantes para estudos futuros.

O trabalho demonstra que a legislação brasileira precisa ser atualizada, contemplando novos agrotóxicos e seus respectivos valores máximos de concentração permitida.

Agradecimentos

Agradecemos a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) – Tibagi, ao Laboratório de Desenvolvimento de Instrumentação e Automação Analítica, ao Laboratório de Hidráulica e Saneamento da UEL e ao Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da Unicamp, pela colaboração e ajuda ao longo da pesquisa.

Conflito de interesses

Declaramos não haver conflito de interesses.

Referências

- ANVISA. Consulta Pública nº. 24, de 22 de março de 2012. Inclusão da cultura da soja, e outras providências. Disponível em: <
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/458233804aad88f8a2cce64600696f00/Consulta+P%C3%BAblica+n%C2%B0+24+GGTOX.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 26 jul. 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, 2011/2012. **Boletim Epidemiológico**, v. 44, n.17, 2013
- BRASIL. Ministério da Saúde, Portaria n. 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos para controle e de vigilância da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial de União**, Brasília, DF, 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução CONAMA n.357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 mar., 2005.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Normais Climatológicas do Brasil 1961-1990**. Disponível em: <
<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas>>. Acesso em: 21 nov. 2015.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticides residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n. 8, p. 1872-1876, 2007.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n.4, p.881-887, 2006.
- BURILLO-PUTZE, G.; LUZARDO, O. P.; GARCÍA, C. P.; ZUMBADO, M.; YANES, C.; TRUJILLO-MARTÍN, M. D. M.; DEL CAMPO, C. B. F.; BOADA, L. D. Exposición a plaguicidas persistentes y no persistentes em población no expuesta laboralmente de la islã de Tenerife. **Gaceta Sanitaria**, Barcelona, v.28, n.4, p.301-304, 2014.
- CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, vol. 34, nº9, 1604-1617, 2011.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.34, n.5, p. 529-537, out. 2000.

CARRILHO, M. P.; BOVI, T. S.; NEGRÃO, A. F.; ORSI, R. O. Influence of agrochemicals fipronil and imidacloprid on the learning behavior of *Apis mellifera* L. honeybees. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, Maringá, v.35, n.4, p.431-434, oct-dec, 2013.

CASTRO, V. L. S. S. Uso de misturas de agrotóxicos na agricultura e suas implicações toxicológicas na saúde. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, Itajaí, v.4, n.1, p.87-94, 2009.

CE. Comunidade Européia. **Regulamento CE nº396/2005 de 23 de fevereiro de 2005, do Parlamento Europeu e do Conselho**. Dispõe sobre os limites máximos de resíduos de pesticidas no interior e à superfície em alimentos humanos e animais. Jornal Oficial da União Européia, 16 mar., 2005.

COSTA, C.; TEIXEIRA, J. P. Efeitos genotóxicos dos pesticidas. **Revista de Ciências Agrárias**, Londrina, v.35, n.2, p. 19-31, jul./dez, 2012.

COUTINHO, C. F. B.; GALLI, A.; MAZO, L. H.; MACHADO. Carbendazim e o Meio Ambiente: Degradação e Toxicidez. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.16, p.63-70, jan./dez. 2006.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.15, p.65-72, jan./dez. 2005.

CUPPEN, J. G. M.; DEN BRINK, P. J. V.; CAMPS, E.; UIL, K. F.; BROCK, T. C. M. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. **Aquatic Toxicology**, v.48, p. 233-250, 2000.

DORES, E. F. G.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de Caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.1, p. 27-36, 2001.

FAO. **O Estado da Segurança Alimentar e Nutricional no Brasil: Um retrato multidimensional – Relatório 2014**. Disponível em: <
https://www.fao.org.br/download/SOFL_p.pdf>. Acesso em 12 dez 2015.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos semiárido cearense. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n.3, p. 462-467, 2013.

GARCIA, D. B.; ALVES, S. N. R.; CASON, J. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em formulação comercial e isoladamente em dois solos contrastantes. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 11, n.2, p. 222-230, mai./ago., 2012.

GRANELLA, V.; VENTORINI, C. G.; PIGATTO, G. M.; NORBERG, J. L.; COSTABEBER, I. H. Resíduos de agrotóxicos em leites pasteurizados orgânicos e convencionais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.34, n.4, p. 1731-1740, jul./ago. 2013.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável 2015**. Disponível em: <
<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/pt/noticias?view=noticia&id=1&idnoticia=2917&busca=1&t=i bge-divulga-indicadores-desenvolvimento-sustentavel-ids-2015>>. Acesso em: 02 jul. 2015.

JIANG, J.; WU, S.; WANG, Y. W.; AN, X.; CAI, L.; ZHAO, X.; WU, C. Carbendazim has to the potential to induce oxidative stress, apoptosis, immunotoxicity and endocrine disruption during zebrafish larvae development. **Toxicology In vitro**, Rome, v. 29, p. 1473-1481, 2015.

JIANG, J.; WU, SHENGGAN; WU, CHANGXING; AN, XUEHUA; CAI, L.; ZHAO, X. Embryonic exposure to carbendazim induces the transcription of genes related to apoptosis, immunotoxicity and endocrine disruption in zebrafish (*Danio rerio*). **Fish & Shellfish Immunology**, v.41, p. 493-500, 2014.

KOMATSU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, p.720-724, 2004.

LONDRINA. Prefeitura Municipal. A cidade Londrina. Disponível em: <
http://www.londrina.pr.gov.br/index.php?option=com_content&view=category&id=5&Itemid=4>. Acesso em 21 out 2015.

MARTINI, L. F. D. et al. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.42, n.10, p.1715-1721, out. 2012.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C.; UMBUZEIRO, G. A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking Waters from the State of São Paulo (Brazil). **Royal Society of Chemistry**, 2014.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; PIGNATTI, A. C.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRUSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do Estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.17, n.6, p. 1557-1568, 2012.

NETO, A. J. S.; SIQUEIRA, M. E. P. B. Análise de praguicidas organofosforados em água por Extração em Fase Sólida (SPE) utilizando discos C8 e Cromatografia em Fase Gasosa: Avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG- Brasil). **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.5, p.747-750, 2005.

OLIVEIRA, N. P.; MOI, G. P.; SANTOS, M. A.; SILVA, A. M. C.; PIGNATI, W. A. Malformações congênitas em municípios de grande utilização de agrotóxicos em Mato Grosso, Brasil. **Caderno & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.19, n.10, p.4123-4130, 2014.

PARANÁ. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento – SEAB. **Precipitação pluviométrica regional**. Disponível em:<
www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/pluvio.xls>. Acesso em 17 nov. 2015.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p. 111-122, jan./dez. 2003.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos: avaliação preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.3, p.688-694, 2007.

RIBEIRO, A. C. A.; DORES, E. F. G. C.; AMORIN, R. S. S.; LOURENCETTI, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do Rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e Cromatografia Líquida. **Química Nova**, São Paulo, v.36, n.2, p.284-290, 2013.

RIGOTTO, R. M.; SILVA, A. M. C.; FERREIRA, M. J. M.; ROSA, I. F.; AGUIAR, A. C. P. Tendências de agravos crônicos à saúde associados a agrotóxicos em região de fruticultura no Ceará, Brasil. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, Rio de Janeiro, v.16, n.3, p.763-773, 2013.

RODRIGUES, E. T.; PARDAL, M. A.; LAIZÉ, V.; CANCELA, M. L.; OLIVEIRA, P. J.; SERAFIM, T. L. Cardiomyocyte H9c2 cells presente a valuable alternative to fish lethal testing for azoxystrobin. **Environmental Pollution**, v.206, p. 619-626, 2015.

ROCHA, B. A.; BARBOSA JUNIOR, F. Contaminantes emergentes: Bisfenol A e análogos. **Nanocell News**, v.2, n.1, out. 2014.

SANTOS, T. G.; MARTINEZ, C. B. R. Atrazine promotes biochemical changes and DNA damage in a Neotropical fish species. **Chemosphere**, v.89, p. 1118-1125, 2012.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna, 2004.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicidade do Carbendazim e seus metabólitos. **Química Nova**, São Paulo, vol. 37, n.8, p.1329-1334, 2014.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. D. C. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras em arroz irrigado. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 748-752, 2011.

TAGERT, M. L.; MASSEY, J. H.; SHAW, D. R. Water quality of Mississippi's Upper Pearl River. **Science of the Total Environment**, v. 481, p. 564-573, 2014.

UEL. Universidade Estadual de Londrina. **Conservação e recuperação da Bacia do Rio Tibagi**. Disponível em: <http://www.uel.br/projetos/tibagi/BACIA.HTM>. Acesso em: 08 out. 2015.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection Of Aquatic Organism and Their Uses**. 2010.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Imidacloprid Summary Document Registration Review: Initial Docket**. 2008.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Environmental Fate of Imidacloprid 2006**.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Decision Documents for Atrazine**. 2006.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Exclusive use petition extension request for Azoxystrobin**. 2006.

CONCLUSÃO

O estado do Paraná tem uma boa parte do seu território destinada à agricultura, com alta produção e uso intensivo de agrotóxicos. Poucos estudos foram realizados para avaliação da contaminação hídrica por agrotóxicos neste estado, apesar da alta vulnerabilidade.

O monitoramento das águas superficiais e subterrâneas é fundamental para avaliação da qualidade das águas dos rios e da água para abastecimento público na região.

Considerando os objetivos propostos, conclui-se que:

- A utilização da técnica de SPE para concentração dos analitos de interesse da amostra e do LC-MS/MS foram adequadas para detectar compostos em baixas concentrações, principalmente devido ao volume de água.

- O método utilizado para a determinação dos catorze agrotóxicos de interesse detectou seis agrotóxicos em níveis de nanogramas por litro. Dos agrotóxicos detectados, a atrazina, azoxistrobina, carbendazim, diuron, imidacloprido e simazina se mostraram potenciais contaminantes de águas superficiais.

- Existe a contaminação por agrotóxicos no Rio Tibagi e os valores detectados foram inferiores aos estipulados em legislação para os compostos, de acordo com a Resolução Conama 357/2005 do Ministério do Meio Ambiente, para os compostos legislados.

- As concentrações detectadas nas amostras de água de abastecimento público encontraram-se dentro do padrão de potabilidade de água previsto pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, para os compostos legislados.

- Quanto aos valores de parâmetros físico-químicos de pH, cor, turbidez e condutividade, o tratamento de água realizado pela ETA atende aos valores estipulados pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde.

REFERÊNCIAS

- ANA. **Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil**. 2005. Disponível em: < <http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/estudos/sprtew/2/2-ANA.swf>>. Acesso em 23 out 2015.
- ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V. T.; LIMA, D. T.; DRUMOND, L. C. D. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Parnaíba, - MG. **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.7, p. 1129-1135, 2011.
- ANVISA. Consulta Pública nº 50, de 09 de junho de 2003. **Diário Oficial da União**, Brasília, p. 59, seção 1, DF, 2003.
- ANVISA. Consulta Pública nº 24, de 22 de março de 2012. Inclusão da cultura da soja, e outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, p. 106, seção 1, 2012.
- ARANTES, S. C. M.; LIMA, J. M.; NÓBREGA, J. C. A.; GUILHERME, L. R. G.; JULIÃO, L. G. F.; JESUS, E. A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.16, p. 101-110, jan./dez., 2006.
- BASTOS, L. H. P.; CARDOSO, M. H. W. M.; NÓBREGA, A. W.; JACOB, S. C. Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. **Caderno de Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.19, n.1, p. 51-60, 2011.
- BAYER. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**. 2010. Disponível em: <http://www.bayercropscience.com.br/produtos/downloads/Temprid%20SC%20-%20Fispq_08_10.pdf>. Acesso em 20 jun. 2015.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n. 3, p.651-666, 2007.
- BOTELHO, R. G.; MONTEIRO, S. H.; CHRISTOFOLETTI, C. A.; MOURA-ANDRADE, G. C. R.; TORNISIELO, V. Environmentally relevant concentrations of atrazina and ametrine induce micronuclei formation and nuclear abnormalities in erythrocytes of fish. **Archives of Environmental and Contamination Toxicology**, Vancouver, v.69, n.4, p. 577-585, nov. 2015.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.34, n.1, p. 10-15, fev., 2012.

BRASIL. Lei nº 7802, de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1989.

_____. Lei nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1º da Lei nº 8001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº7990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**. Brasília, D.F., 1997.

_____. Ministério da Saúde, Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Regulamenta os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle da qualidade da água para o consumo humano. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2004a.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 206 de 23 de agosto de 2004. Determina a suspensão dos registros de produtos saneantes dominossanitários à base do ingrediente ativo organofosforado clorpirifós. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2004b.

_____. Ministério da Saúde. Resolução CONAMA n.357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 mar., 2005.

_____. Portal Brasil. Meio Ambiente: Recursos hídricos. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2010/11/recursos-hidricos>>. Acesso em 06 de jan. 2016.

_____. Ministério da Saúde, Portaria nº. 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos para controle e de vigilância da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial de União**, Brasília, DF, 2011.

_____. Ministério do Meio Ambiente. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em 10 de set. 2014.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S. MELLO JUNIOR, A. V.; NOGUEIRA, L. C. Herbicidas no alto do Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 43, n.2, p.390-398, abr-jun, 2012.

BOCHNER, R. Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas. SINITOX e as intoxicações humanas por agrotóxicos no Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.12, n.1, 2007.

BORSOI, A.; SANTOS, P. R. R.; TAFFAREL, L. E.; GONÇALVES JUNIOR, C. Agrotóxicos: histórico, atualidade e meio ambiente. **Revista Acta Iguazu**, Cascavel, v. 3, n.1, p.86-100, 2014.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n.4, p.881-887, 2006.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, 1604-1617, 2011.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas Atrazina e Simazina. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 8, n.1, p.133-143, 2013.

CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZZOLO, A.; FARIA, N. M. X., ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M. S. C. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA – ABRASCO. **Dossiê Abrasco** – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012. 628 p.

CARRILHO, M. P.; BOVI, T. S.; NEGRÃO, A. F.; ORSI, R. O. Influence of agrochemicals fipronil and imidacloprid on the learning behavior of *Apis mellifera* L. honeybees. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, Maringá, v.35, n.4, p.431-434, oct-dec, 2013.

CASSAL, V. B.; AZEVEDO, L. F.; FERREIRA, R. P.; SILVA, D. G. S.; SIMÃO, R. S. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v.18, n.1, p.437-445, 2014.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.15, p.65-72, 2005.

COUTINHO, C. F. B.; GALLI, A.; MAZO, L. H.; MACHADO. Carbendazim e o Meio Ambiente: Degradação e Toxicidez. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.16, p.63-70, jan./dez. 2006.

COSTA, A. I. G. Análise multiresíduos de agrotóxicos em alface por Cromatografia Gasosa. 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

COSTA, L. G. Efeitos tóxicos dos praguicidas. In: Klaassen, C. D; Watkins III, J. B. **Fundamentos em Toxicologia**. 2ª edição. Porto Alegre: AMGH, 2012. p.314-323.

DPR. **Environmental Fate os Simazine**. 2004. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/simazine.pdf>. Acesso em 25 set. 2015.

DURO, P. N. **Desenvolvimento de métodos eletroquímicos para quantificação de pesticidas neocotinóides em amostras de água contaminadas**. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado em Análises Químicas) - Universidade de Évora, Évora, 2013.

FDA. **Pesticides**: Carbendazim. Disponível em: < <http://www.fda.gov/food/foodborneillnesscontaminants/pesticides/>>. Acesso em: 28 nov. 2015.

FAO. **Azoxystrobin**. Disponível em: < http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Azoxystrobin09.pdf>. Acesso em 12 nov. 2015.

FARIA, L. J. S. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia**. 2004. 79f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.11, p.1-16, jan./dez. 2001.

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N.; GOMES, M. A. F.; SANTOS, G. L. Método para a determinação de hexazinone e Tebutiuron em água. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.28, n.3, p. 380-382, 2005.

FLORES-GARCÍA, M. E.; MORALES, Y. M.; QUINTERO, A. B.; BENITEZ-DÍAS, P. R.; CONTRERAS, L. M. Resíduos de plaguicidas em águas para consumo humano em uma comunidade agrícola del estado Mérida, Venezuela. **Revista Investigación Clínica**, v.52, n.4, 2011.

GOMES, M. A. F. **Água: sem ela seremos o planeta Marte de amanhã**. 2011. Disponível em: http://webmail.cnpma.embrapa.br/down_hp/464.pdf. Acesso em: 16 jun. 2015.

GOMES, A. S.; SCIVITTARO, W. B.; PETRINI, J. A.; FERREIRA, L. H. G. A água: distribuição, regulamentação e uso na agricultura, com ênfase ao arroz irrigado. Disponível em: <
<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/746734/1/documento250.pdf>>. Acesso em 12 set 2015.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espriado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.11, p.65-76, jan./dez. 2001.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; PEREIRA, A. S.; MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. L. Movimento do herbicida Tebutiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n.2, p.479-483, 2006.

GONÇALVES, F. F. **Estudo de métodos empregando HPLC-DAD e LC-MS/MS para determinação de resíduos de herbicidas em água e solo do cultivo de arroz irrigado**. 2007. 148 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Maria. 2007.

GRAVILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, Weinheim, v.5, n.6, p.497-526, 205.

GRIZZA, F. T.; ORTIZ, K. S.; GEREMIAS, D. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rondinha – Rio Grande do Sul. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.31, n.7, p.1631-1635, 2008.

IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Disponível em: <
http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf>. Acesso em 03 set 2015.

IBAMA. Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins: Histórico de Vendas – 2000 a 2012. Disponível em: < http://ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf>. Acesso em 23 jul 2015.

IBGE. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável 2015**. Disponível em: < <http://saladeimprensa.ibge.gov.br/pt/noticias?view=noticia&id=1&idnoticia=2917&busca=1&t=ibge-divulga-indicadores-desenvolvimento-sustentavel-ids-2015>>. Acesso em 02 julho 2015.

IBGE. **Atlas de saneamento 2011**. Disponível em: < http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm> . Acesso em 02 julho 2015.

KOIFMAN, S.; HATAGIMA, A. Exposição aos agrotóxicos e câncer ambiental. Disponível em: < https://portal.fiocruz.br/sites/portal.fiocruz.br/files/documentos/cap_04_veneno_ou_remedio.pdf>. Acesso em 14 mai. 2015.

JIANG, J.; WU, S.; WANG, Y. W.; AN, X.; CAI, L.; ZHAO, X.; WU, C. Carbendazim has to the potential to induce oxidative stress, apoptosis, immunotoxicity and endocrine disruption during zebrafish larvae development. **Toxicology In vitro**, Roma, v. 29, p. 1473-1481, 2015.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos – fundamentos. **Tópicos Ciência do Solo**, Viçosa, v.3, p.291-334, 2003.

LEME, T. S.; PAPINI, S.; VIEIRA, E. LUCHINI, L. C. Avaliação da vestimenta utilizada como equipamento de proteção individual pelos aplicadores de Malationa no controle da dengue em São Paulo, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.30, n.3, p. 567-576, mar., 2014.

LIMA, J. E. F. W. **Recursos Hídricos no Brasil e no Mundo**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2001.

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. D. C.; PRINEL, E. G.; AVILA, L. A.. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.42, n.10, p.1715-1721, out. 2012.

MARTINS, A. S. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H₂O₂/UV e foto-Fenton**.

2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo. 2013.

MARTINS, C. X.; SALVADOR, P. M.; JESUS, J. D.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H. Análise de atrazina em amostras de água e solo por cromatografia gasosa (GC-ECD). **Bioenergia em revista: diálogos**. Piracicaba, Ano 3, n.1, p.128-138, jan./jun. 2014.

MARTINS, M. L. **Determinação de pesticidas e compostos relacionados em água de superfície e efluente industrial empregando Extração em Fase Sólida e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

MEDRI, M. E.; BIANCHINI, E.; SHIBATTA, O. A.; PIMENTA, J. A. **A Bacia do Rio Tibagi**. Londrina, 2002. Disponível em:
<http://www.uel.br/pos/biologicas/pages/arquivos/pdf/Livro-A-Bacia-do-Tibagi.pdf>.
Acesso em: 15 out. 2015.

MILHOME, M. A. L.; SOUZA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v.14, n.3, p. 363-372, jul/set, 2009.

MIRANDA, D. C. **Efeito dos fungicidas Mancozeb e Tebuconazol sobre parâmetros testiculares do morcego frugívoro *Artibeus lituratus* (Olfers, 1818)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2012.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C.; UMBUZEIRO, G. A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking Waters from the State of São Paulo (Brazil). **Royal Society of Chemistry**, 2014.

MORAES, N. V.; GRANDO, M. D.; VALERIO, D. A. R.; OLIVEIRA, D. P. Exposição ambiental a desreguladores endócrinos e alterações na homeostase dos hormônios esteroides e tireoidianos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v.21, n.1., 2008.

MORI, M. N. **Descontaminação de embalagens de clorpirifós utilizando o processo de oxidação avançada por radiação ionizante**. 2006. 66f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v.14, n., jan-mar 2009. p. 69-78.

NIEWEGLOWSKI, A. M. A. **Indicadores de qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio Toledo – PR**. 2006. 237f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

NOLDIN, J. A.; HERMES, L. C.; FAY, E. F.; EBERHARDT, D. S.; ROSSI, M. A. Persistência do Herbicida clomazone no solo e na água quando aplicado na cultura do arroz irrigado, sistema pré germinado. **Revista Planta Daninha**, Viçosa, v.19, n.3, p. 401-408, 2011.

PAN. **Carbendazim**. Disponível em: < <http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/Carbenda.htm>>. Acesso em: 24 set 2015.

PARANÁ. Secretaria da agricultura e do abastecimento. Paraná colhe a maior safra de grãos da história. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=5835&tit=Parana-colhe-a-maior-safra-de-graos-da-historia-38-milhoes-de-toneladas>. Acesso em 07 jan 2016.

PAULINO, M. G. **Efeito da exposição à atrazina nas brânquias de curimatá, *Prochilodus lineatus***. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Fisiológicas). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

PRATA, F. LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B. TORNISIELO, V. L. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, n.1, p.217-223, Viçosa, 2000.

PEREIRA, C. **Estudo da fotodegradação do pesticida Clorpirifós**. 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

PESSOA, Z. B. **Efetivação do enquadramento de corpos d'água para fins de consumo humano em regiões semiáridas: Avaliação conforme resolução CONAMA 357/2005 e Portaria MS 2914/2011**. 2013. 124f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Águas e Saneamento) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

PORTO, M. F.; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. **Revista brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v.37, n.125, p.17-31, 2012.

REBECHI, D. **Efeitos ecotoxicológicos em Chironomus sancticaroli Strixino & Strixino, 1981 (Diptera: Chironomidae) expostos ao Malathion**. 2012. Dissertação (Mestrado em Entomologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

RIBEIRO, A. C. A.; DORES, E. F. G. C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do Rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e Cromatografia Líquida. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.36, n.2, p.284-290, 2013.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.53-58, jan./dez. 2003.

SANTANA, D. C. **Estudo da lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana de açúcar com plantas bioindicadoras**. 2012. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu. 2012.

SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; BOTELHO, R. G. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos – uma revisão. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.12, n.2, p. 188-201, mai./ago., 2013.

SEHNEM, N. T. **Avaliação da capacidade de biodegradação de tebuconazole por isolados microbianos de solos contaminados e de ambientes amazônicos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SILVA, M. S.; COCENZA, D. S.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanosferas de alginato/quitosana na sorção de solos. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n.1, p.102-107, 2012.

SILVA, T. D. **Remoção do inseticida clorpirifós em sistemas alagados construídos cultivados com diferentes espécies vegetais**. 2013. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

SILVA, B. M.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; AFONSO, M. M. F.; SOUZA, M. B. Toxicidade aguda do herbicida e de seus componentes químicos diuron e hexazinona

em *Cerodaphnia dubia*. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiânia, v. 7, nº3, 2013.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicidade do Carbendazim e seus metabólitos. **Química Nova**, São Paulo, vol. 37, n.8, p.1329-1334, 2014.

SINITOX. Dados de intoxicação. Disponível em: < <http://sinitox.icict.fiocruz.br/dados-nacionais>>. Acesso em: 15 mai. 2015.

SINPAF. Brasil é o maior mercado de agrotóxicos do mundo e 64% dos alimentos estão contaminados. Disponível em: <http://www.sinpaf.org.br/brasil-e-o-maior-mercado-de-agrotoxicos-do-mundo-e-64-dos-alimentos-estao-contaminados/>. Acesso em: 10 mai., 2015.

SOARES, J. S.; MARTIN, M. R. C. Toxicidade materna e fetotoxicidade de ratas wistar tratadas com Tebuconazol, durante o período organogênico. **Revista Brasileira de Zootecias**, Juiz de Fora, v.16, p. 7-19, 2015.

SOARES, H. M. **Avaliação dos efeitos do inseticida Imidacloprido para abelhas sem ferrão *Scaptotrigona postica* Latreille, 1807 (Hymenoptera, Apidae, Meliponini)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2012.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna, 2004.

SPERLING, M.V. Noções de qualidade das águas. In: **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3ª edição. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. p.17.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Revista Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v.15, n.1, jan/jul. 2011.

TODESCHINI, B. H. **Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas superficiais e na rede pública de abastecimento de água no Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Perícia Criminal Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

UMBUZEIRO, G. A. **Guia de Potabilidade para Substâncias Químicas**, São Paulo, Editora Limiar, 2012.

USEPA. **Chemical: Malathion**. Disponível em: <
http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/malathion-057701_2015-06-29_txr0057180.pdf>. Acesso em: 26 out 2015.

USEPA. **Simazine and simazine degradates**. Disponível em: <
<http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/contaminant/contaminantOverview.do?contaminantId=10260>>. Acesso em: 12 ago 2015.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Decision for Carbofuran**. 2006. Disponível em
<:http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDS/carbofuran_red.pdf>. Acesso em 30 julho de 2015.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **National Pesticides Information Center: Chlorpyrifos**. 2012. Disponível em: <
<http://npic.orst.edu/ingred/chlorpyrifos.html>>. Acesso em 12 mai. 2014.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Imidacloprid Summary Document Registration Review: Initial Docket**. 2008. Disponível em: <
<http://www.regulations.gov/#!docketDetail;D=EPA-HQ-OPP-2008-0844>>. Acesso em 12 ago. 2015.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, p.2391-2399, nov., 2006.

VIEGAS JUNIOR, C. Terpenos com atividade inseticida: Uma alternativa para o controle químico de insetos. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.26, n. 3, p.390-400, 2003.

VIEIRA, E. O.; PRATES, H. T.; SILVA, G. F.; DUARTE, F. V.; NERES, P. M. Avaliação da contaminação do carbofurano nos solos do Distrito da Irrigação do Gorutuba. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.13, n.3 p.250-256, 2009.

WU, YUE-XAN; TIEDEMANN, A. V. Physiological Effects of azoxystrobin and epoxiconazole on senescence and the oxidative status of wheat. **Pesticide Biochemistry and physiology**, Massachusetts, v.71, p.1 – 10, 2001.

WHO. **Simazine in Drinking Water 1996**. Disponível: <
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/simazine.pdf. Acesso em: 23
ago. 2015.

APÊNDICES

Apêndice 1 - Resultados das concentrações de agrotóxicos detectadas nas amostras de água de manancial e de abastecimento público de Londrina, PR, durante os meses de dezembro/2014 a julho/2015.

AMOSTRA		AGROTÓXICOS ng L ⁻¹													
Número	Ponto de coleta	Carbendazin	Imidacloprid	Simazina	Carbofurano	Hexazinona	Tebutiuro n	Atrazina	Ametrina	Diuron	Clomazona	Azoxistrobina	Malatio n	Clorpirifós	Tebuconazol
Coleta 1	AM	17,85	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	166,65	ND	<LOQ	ND	18,95	ND	ND	ND
Coleta 1	AT	86,55	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	136,75	ND	<LOQ	ND	16,55	ND	ND	ND
Coleta 2	AM	<LOQ	23,75	<LOQ	ND	ND	ND	265,8	ND	<LOQ	ND	15,7	ND	ND	ND
Coleta 2	AT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Coleta 3	AM	23,8	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	17,15	ND	ND	ND
Coleta 3	AT	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	16,7	ND	ND	ND
Coleta 4	AM	17,25	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	18,1	ND	ND	ND
Coleta 4	AT	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	19,25	ND	ND	ND
Coleta 5	AM	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Coleta 5	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	22	ND	ND	ND
Coleta 6	AM	16,4	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	23,9	ND	ND	ND
Coleta 6	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	15,55	ND	ND	ND
Coleta 7	AM	18,15	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	31,5	ND	ND	ND
Coleta 7	AT	ND	26,3	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	24,6	ND	ND	ND
Coleta 8	AM	20,15	22,25	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	21,15	ND	ND	ND
Coleta 8	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	102,9	ND	<LOQ	ND	22,75	ND	ND	ND
Coleta 9	AM	19,9	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	32,75	ND	ND	ND
Coleta 9	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	241,95	ND	<LOQ	ND	17,4	ND	ND	ND
Coleta 10	AM	22,95	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	45,15	ND	ND	ND
Coleta 10	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	38,9	ND	ND	ND
Coleta 11	AM	12,85	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	37,55	ND	ND	ND
Coleta 11	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	7,1	ND	33,7	ND	ND	ND
Coleta 12	AM	<LOQ	50,85	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	49,15	ND	ND	ND
Coleta 12	AT	ND	47,1	ND	ND	ND	ND	101,25	ND	8,1	ND	41,4	ND	ND	ND
Coleta 13	AM	ND	11,85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	35,2	ND	ND	ND
Coleta 13	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18,65	ND	ND	ND
Coleta 14	AM	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25,5	ND	ND	ND
Coleta 14	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17,3	ND	ND	ND
Coleta 15	AM	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	25,05	ND	ND	ND
Coleta 15	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	22,4	ND	ND	ND
Coleta 16	AM	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22	ND	ND	ND
Coleta 16	AT	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND
LOD	-	5	6	8	6	7	6	30	24	8	33	4	25	1	9
LOQ	-	16	18	23	20	23	19	90	74	24	99	13	76	4	27