



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS REALEZA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

MARCOS GERALDO VIEIRA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE
ÁGUA DE MANANCIAIS DE MUNICÍPIOS DA REGIÃO SUDOESTE DO PARANÁ**

REALEZA

2016

MARCOS GERALDO VIEIRA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE
ÁGUA DE MANANCIAIS DE MUNICÍPIOS DA REGIÃO SUDOESTE DO PARANÁ**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de grau de
licenciado em Química da Universidade Federal da
Fronteira Sul

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liziara da Costa Cabrera

REALEZA

2016

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Vieira, Marcos Geraldo
Avaliação da contaminação por agrotóxicos em amostras
de água de mananciais de municípios da região sudoeste
do Paraná / Marcos Geraldo Vieira. -- 2016.
23 f.

Orientadora: Liziera da Costa Cabrera.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Química
Licenciatura, Realeza, PR, 2016.

1. . I. Cabrera, Liziera da Costa, orient. II.
Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MARCOS GERALDO VIEIRA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE
MANANCIAS DE MUNICÍPIOS DA REGIÃO SUDOESTE DO PARANÁ**

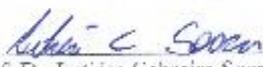
Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Licenciado em Química da Universidade Federal da Fronteira Sul.

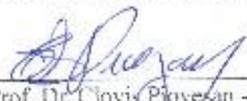
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Liziana da Costa Cabrera

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 05/07/2016

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dra. Liziana da Costa Cabrera (orientadora) - UFFS


Prof. Dr. Tatiere Cabreira Soares - UFFS


Prof. Dr. Clovis Piovesan - UFFS

Dedico este trabalho aos meus pais Geraldo e Rose, que sempre torceram pelo meu sucesso e felicidade ao longo da vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e coragem para superar todos os momentos difíceis que passei até chegar ao final do curso.

Aos meus pais Geraldo e Rose pelo apoio, ajuda, incentivo e proteção ao longo de todos os anos de minha vida.

A professora e amiga Liziara, pela ajuda, orientação, pelas palavras de motivação nos momentos difíceis, pelo acolhimento em sua casa nos diversos dias, muito obrigado.

A minha amiga Gleiciéli, pelo companheirismo, companhia, ajuda e parceria nos trabalhos, por dividir as felicidades e também os problemas ao longo desses anos, muito obrigado.

A minha amiga Josi, pelas conversas, risadas, desabafos, confiança e amizade ao longo dos vários anos que nos conhecemos.

Aos professores da UFFS, pelo conhecimento, amizade e conversas, em especial ao Letiére, André e Rafael.

Ao pessoal do LACOM, pela recepção e amizade, pelos ensinamentos e aprendizagens nos laboratório, em especial ao Jean, Antuniele, Augusto, Joana e Sergiane.

Aos colegas de turma, pelas convivências ao longo dos anos, muito obrigado Ednilson, Keli, Francislainy, Tatiane, Gecieli, Alexandra, Katiane e Flávio.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Locais de amostragem e coleta.....	12
Tabela 2 – Coeficiente de determinação (R^2) e limite de quantificação (LOQ) do instrumento e do método.....	14
Tabela 3 - Teores de agrotóxicos em amostras de água coletadas em agosto e novembro de 2015 e fevereiro de 2016 $\mu\text{g L}^{-1}$	15

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EEC	Comunidade Econômica Europeia
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LACOM	Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metálicos
LOQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
SANEPAR	Companhia Paranaense de Saneamento Básico
SIAGRO	Sistema de monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos do Estado do Paraná
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês, Solid-PhaseExtraction)
UFFS	Universidade Federal da Fronteira Sul

Avaliação da contaminação por agrotóxicos em rios de municípios da região sudoeste do Paraná

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

Evaluation of pesticide contamination in the water sources of southwest Parana cities

Abstract: Currently, several researchers have been warning about problems caused by using pesticides in Brazil and in the World. Nevertheless, more and more of these compounds are used to control the integrity of crops. It is the case of most of the cities in Southwestern region of Paraná, a region that is mainly agricultural. The present study monitors 29 pesticides found in water sources of five cities of the region. Eight compounds were quantified in the evaluated waters: atrazine, epoxyconazole, fipronil, iprodione, malathion, penoxsulam, simazine and tebuconazole. The evaluation of contamination of the water sources chosen by pesticides is a pioneer study, since there is no monitoring data available on the region.

Keywords: Contaminants, spring of the water, monitoring.

Resumo: Atualmente, diversos pesquisadores vêm alertando sobre os problemas causados pelo uso de agrotóxicos no Brasil e no mundo. Apesar disso, cada vez mais utiliza-se estes compostos para o controle da integridade das plantações. É o caso da maioria dos municípios do sudoeste do Paraná, pois essa região é essencialmente agrícola. Nesse trabalho foi monitorado 29 agrotóxicos em águas de mananciais de cinco municípios da região. Foram quantificados oito compostos nas águas avaliadas, sendo eles atrazina, epoxiconazol, fipronil, iprodiona, malationa, penoxsulam, simazina e tebuconazol. A avaliação da contaminação por agrotóxicos nos mananciais escolhidos é um trabalho pioneiro, visto que não há na região dados de monitoramentos disponíveis até o presente momento.

Palavras chaves: contaminantes, mananciais, monitoramento.

*Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Realeza, PR, Brasil.
liziera.cabrera@uffs.edu.br

Avaliação da contaminação por agrotóxicos em rios de municípios da região sudoeste do Paraná

Marcos Geraldo Vieira^a, GleiciéliSteinke^a, Jean Lucas de Oliveira Arias^b, Ednei Gilberto Primel^b, Liziara da Costa Cabrera^a.

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

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

* liziara.cabrera@uffs.edu.br

1. Introdução
2. MATERIAIS E MÉTODOS
 - 2.1. Locais de amostragem e coleta
 - 2.2. Materiais e reagentes utilizados
 - 2.3. Compostos analisados no método
 - 2.4. Preparo de amostra e determinação cromatográfica
 - 2.4.1 Preparo de amostra
 - 2.4.2 Determinação cromatográfica
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO
 - 3.1. Tratamento dos dados
 - 3.2. Determinação nas amostras de água
4. CONCLUSÃO

1. INTRODUÇÃO

Segundo o Ministério do Meio Ambiente , o Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. Somente na safra de 2013/2014, nosso país consumiu cerca de um milhão de toneladas de agrotóxicos, de todas as categorias.¹ Os agrotóxicos são vistos como uma tecnologia muito eficiente na agricultura por potencializarem a produção e manterem a integridade das plantações, além de reduzirem custos com mão de obra. Apesar disso, sabe-se que há alguns agricultores que consideram viável a produção de alimentos sem o seu uso, são esses os produtores orgânicos, agroecológicos entre outras denominações. Esses levam em consideração os problemas ambientais e à saúde causados por esses compostos, o que é agravado pelo uso crescente e indiscriminado ao longo dos anos.² Em 2013, nos municípios da região sudoeste do Paraná, a agricultura orgânica representou aproximadamente 1% de toda a produção.³

O uso desses compostos, no entanto, causam impactos externos que são negativos e não refletem em total benefício social. Isso acontece porque o cálculo da aplicação desses compostos não deve levar em conta somente o custo e o benefício (aumento da produtividade)

que trazem, mas também os problemas ambientais e sanitários que provocam e a quantidade de pessoas que são afetadas pela contaminação do ambiente quando utilizados indiscriminadamente. O direito privado que o agricultor tem de utilizar estas substâncias precisa levar em consideração os impactos invisíveis que atingem toda a coletividade quando não se faz bom uso desses compostos^{4,5}

A utilização indiscriminada dos agrotóxicos não está relacionada somente com a contaminação do ambiente, mas também a problemas que a ingestão de água e alimentos contaminados causam nos seres vivos.⁶ A avaliação dos malefícios causados por cada agrotóxico individualmente nos seres vivos é complexa, uma vez que a exposição atinge uma faixa elevada de compostos que são utilizados para diferentes finalidades no manejo agrícola.⁷ Órgãos internacionais orientam que tal exposição pode refletir em riscos a saúde, ou seja, há probabilidade desses compostos atuarem negativamente no corpo humano, podendo causar complicações no fígado, depreciação do sistema nervoso central, problemas cardiovasculares, reprodutivos, endócrinos, renal e suscetibilidade a diversos tipos de câncer.^{8,9}

Muitos resíduos de agrotóxicos permanecem nos produtos e no ambiente após aplicação, causando preocupação na população quanto aos problemas relacionados à saúde pública que esses compostos podem causar. O problema é agravado porque a pulverização dos agrotóxicos nas lavouras não atingem apenas os alimentos, do qual se tem maior interesse de proteger, ou seja, não é pontual. Eles podem atingir diferentes compartimentos ambientais, ser transportados pelo vento, carregados pela água da chuva, percolarem atingindo a água subterrânea, entre outros transportes, de acordo com a característica de mobilidade de cada composto.^{10,11,12}

Como o consumo de agrotóxicos tem crescido expressivamente no Brasil, monitorar esses compostos é uma necessidade real e urgente nas mais diversas matrizes ambientais.^{13,14,15,16} Atualmente, com o avanço das técnicas analíticas é possível quantificar esses compostos em níveis muito baixos, o que possibilita a obtenção de dados que colaboram para avaliar a segurança dos recursos hídricos e alimentos quanto a presenças dessas substâncias.^{17,18} A técnica de Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa sequencial (LC-MS/MS) tem se mostrado muito eficiente para análise de agrotóxicos nas mais diversas matrizes, em função de sua alta seletividade e capacidade de detectar os analitos em níveis de nano gramas, o que colabora para a obtenção de resultados satisfatórios para amostras de água para consumo humano, pois possuem LMR para agrotóxicos em níveis de micro gramas por litro.¹⁹ Assim, justifica-se a escolha desta técnica para uso neste trabalho.

A problemática da contaminação da água com agrotóxicos é complexa, pois os efeitos colaterais do consumo de água contaminada dependem da concentração desses compostos nessa matriz. Entretanto, dados de monitoramento no estado do Paraná e especialmente em nossa região são escassos. A baixa existência de fontes oficiais e de programas que trabalham com esse tipo de contaminação expressa o quanto é preciso avançar em pesquisas para tais finalidades.^{17,20}

Atualmente, a portaria 2.914/MS/2011 que regulamenta a potabilidade das águas brasileiras estabelece a legislação para 27 agrotóxicos em águas para consumo, aplicando para cada um deles um limite máximo de resíduos. Entretanto, a quantidade de compostos legislados mais que dobrou em comparação à primeira portaria (56/MS/1977), o que representa um avanço em relação à legislação de agrotóxicos nas águas para consumo. Apesar disso, 434 ingredientes ativos estão registrados para uso no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e são regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o que representa a existência de 407 compostos que não possuem legislação estabelecida para sua presença em água.²⁰

Não distantes da realidade do país, os municípios de Nova Prata do Iguaçu, Salto do Lontra, Ampére, Santa Isabel do Oeste e Planalto, utilizados como cenário para este estudo, apesar de serem municípios pequenos (uma média de 15 mil habitantes),²¹ exercem atividades agrícolas em alta escala e fazem uso de agrotóxicos para o controle de pragas e plantas daninhas nas lavouras. Dados do SIAGRO (Sistema de monitoramento do comércio e uso de agrotóxicos do Estado do Paraná) apontam que o uso destes compostos em três dessas cidades cresceu expressivamente nos últimos anos, criando um alarde em relação à possível exposição da população a estes compostos, seja nos alimentos, na água ou no ar. Em 2015, o Paraná consumiu pouco mais de cem mil toneladas de agrotóxicos, sendo que os municípios citados foram responsáveis pelo consumo de 1353 toneladas, o que representa 1,3% do consumo deste estado. Nesse sentido, buscou-se avaliar a contaminação dos recursos hídricos de abastecimento das cidades citadas anteriormente, tendo em vista o cenário agrícola que possuem e a constante utilização de agrotóxicos.²²

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Locais de amostragem e coleta

As águas para abastecimento público das cidades envolvidas neste estudo são provenientes de rios, sendo que a empresa responsável pelo tratamento destas é a Sanepar

(Companhia Paranaense de Saneamento Básico). A fim de se avaliar a situação quanto a presença ou não de agrotóxicos, realizou-se coletas nas águas de superfície dos rios em dois pontos, em cada cidade, o que pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Locais de amostragem e coleta

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

As coletas de água em Ampére, Santa Izabel do Oeste e Planalto foram realizadas em parceria com as secretarias de Agricultura e Meio Ambiente dessas cidades. As coletas foram realizadas em frascos âmbar de um litro, que foram armazenados em caixa térmica com gelo até chegar ao laboratório. Em seguida, realizou-se o procedimento de preparo de amostra através da técnica de Extração em Fase Sólida, descrito a seguir.

As coletas foram feitas em dois períodos distintos. Em Ampére, foi realizada uma coleta de amostras no início de fevereiro de 2016. Em Salto do Lontra, uma coleta aconteceu em agosto de 2015 e outra em novembro de 2016. Nos rios das demais cidades (Nova Prata do Iguaçu, Santa Izabel do Oeste e Planalto) as coletas foram realizadas em novembro de 2015 e outra no início de fevereiro de 2016.

2.2. Materiais e reagentes utilizados

Os materiais e reagentes utilizados foram: frascos âmbar de 1 litro; béqueres; balões volumétricos; pipetas; erlenmeyers; caixa térmica; ácido fosfórico PA; padrões de alta pureza para agrotóxicos; metanol grau HPLC (99,8 %); água ultra-pura; água destilada; detergente Extran®; filtros de acetato de celulose 0.45µm; cartuchos de C18 Strata® E 500 mg/3 mL; sistema de filtração; bomba de vácuo.

2.3. Compostos analisados no método

Os agrotóxicos monitorados no método são: Atrazina, Azoxistrobina, Bentazona, Carbofurano, Ciproconazol, Clomazona, Difenconazol, Diuron, Fipronil, Imazetapic, Iprodiona, Irgarol, Malationa, Methalaxil-M, Metsulfuron-metílico, Molinato, Pirazosulfuron-etílico, Pirimifos-metílico, Propanil, Propiconazol, Quincloraque, Simazina, Tebuconazol, Trifloxistrobina, 2,4-D, 3-Hidroxicarbofurano, da empresa DrEhrenstofer GmbH (Augsbug,

Alemanha). Bispiribac sódico, Clorantraniliprole, Epoxiconazol e Penoxsulam da empresa Sigma Aldrich (Brasil). Todos os padrões analíticos utilizados possuem pureza superior a 96%.

A recuperação do método para os compostos citados manteve-se de 67-132%, com valores de RSD inferiores a 20%. Estes valores fornecem evidências de que o método é apropriado para a avaliação das análises e segue sendo constantemente reavaliado no LACOM.

2.4. Preparo de amostra e Determinação Cromatográfica

O procedimento de preparo de amostra assim como a determinação cromatográfica foi realizada de acordo com o método proposto por Caldas e colaboradores (2013).²³ As determinações foram realizadas no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metálicos (LACOM), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), na cidade de Rio Grande, RS.

2.4.1 Preparo de amostra

Foi utilizada para o preparo de amostra a técnica de SPE (Extração em Fase Sólida, do inglês *SolidPhaseExtraction*). Para a realização da SPE, cada amostra foi separada em duas alíquotas de 250 mL, sendo que uma delas foi acidificada a pH 3 com ácido fosfórico. O cartucho com material sorvente, C18, foi condicionado com 3 mL de metanol, 3 mL de água ultra pura e 3 mL de água ultra pura pH 3 para as amostras acidificadas. Para as amostras não acidificadas, o cartucho foi condicionado com 6 mL de metanol e 6 mL de água ultra pura. Após, 250 mL da amostra são percolados em uma vazão de 10 mL min⁻¹ pelo cartucho, assim os compostos de interesse ficam adsorvidos. Na etapa de lavagem utilizou-se água ultra pura. Após, os analitos foram eluídos com 2 mL de metanol (em duplicata de 1 mL), para que possam ser analisados por cromatografia líquida. Somente a etapa de pré-concentração dos compostos no cartucho de SPE foi realizada em Realeza - PR, *campus* da UFFS.

2.4.2 Determinação cromatográfica

O equipamento utilizado nas determinações foi um Cromatógrafo líquido Alliance Separations modelo 2695 Waters, equipado com amostrador automático, bomba quaternária, sistema de degaseificação, separador de massas, Micromass® Quatro Micro™ API Waters,

com fonte API, utilizando o modo de ionização por Electrospray, sistema de aquisição de dados através do software Masslynx 4.0 Waters.

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Tratamento dos dados

Para realização das análises das amostras em questão, realizou-se a construção de curvas padrão para cada analito. Com isso, obteve-se novos valores de limites de quantificação (LOQ) do instrumento e linearidade, mantendo-se os LOQs do método proposto. Os valores de LOQ do instrumento variaram de 0,014 a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os do método de 0,0008 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os baixos limites de quantificação do instrumento e do método se devem ao fator de pré-concentração (125x). Os valores de linearidade foram maiores que 0,99 para todos os compostos (Tabela 1).

Tabela 2. Coeficiente de determinação (R^2) e limite de quantificação (LOQ) do instrumento e do método.

Composto	LOQ i ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	LOQ m** ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	Composto	LOQ i ($\mu\text{g L}^{-1}$)*	LOQ m** ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2
2,4 D	0,100	0,040	0,999	Irgarol	0,05	0,004	0,999
3, Hidroxi-carbofurano	0,040	0,080	0,999	Malationa	0,05	0,004	0,999
Atrazina	0,060	0,004	0,997	Metalaxil-M	0,05	0,004	0,999
Azoxistrobina	0,080	0,040	0,997	Metsulfurometilico	0,006	0,040	0,999
Bentazona	0,200	0,008	0,998	Molinato	0,1	0,008	0,997
Bispiraque-sódico	0,200	0,008	0,993	Pirazosulfurometilico	0,01	0,004	0,999
Carbofurano	0,090	0,008	0,999	Pirimifós-metilico	0,005	0,008	0,999
Ciproconazol	0,060	0,008	0,999	Propiconazol	0,06	0,004	0,999
Clomazona	0,034	0,040	0,999	Penoxulam	0,05	0,040	0,998
Difenoconazol	0,014	0,008	0,998	Propanil	0,2	0,008	0,994
Diuron	0,100	0,040	0,998	Quincloraque	0,3	0,080	0,999
Epoxiconazol	0,030	0,040	0,995	Simazina	0,04	0,004	0,999
Fipronil	0,040	0,0008	0,999	Tebuconazol	0,05	0,040	0,999
Imazetapique	0,020	0,080	0,998	Trifloxistrobina	0,07	0,008	0,998
Iprodiona	0,070	0,040	0,999				

* Limite de quantificação do instrumento (LOQ_i); ** Limite de quantificação do método (LOQ_m)

Na tabela 1, os valores obtidos para os LOQ_m e LOQ_i indicam a menor concentração do analito que pode ser quantificada. De acordo com o INMETRO e a ANVISA, os valores de linearidade que expressam uma boa proporção entre a concentração e a área do composto na curva analítica devem estar acima dos valores de 0,99 e 0,90, respectivamente.²⁴ Dessa forma, os resultados obtidos estão em concordância com os parâmetros dos órgãos reguladores.

3.2. Determinação nas amostras de água

Os resultados das análises realizadas para avaliar a contaminação das águas por agrotóxicos podem ser observado na tabela 2.

Tabela 3. Concentrações de agrotóxicos em amostras de água coletadas em agosto e novembro de 2015 e fevereiro de 2016 em µg L⁻¹.

Pontos de coleta	Atrazina	Epoxiconazol	Fipronil	Iprodiona	Malationa	Penoxulam	Simazina	Tebuconazol
Resultado agosto de 2015								
A.1	0,10	-	-	-	-	-	-	-
A.2	0,20	-	-	-	-	-	-	0,10
Resultado novembro de 2015								
A.1	0,02	0,04	-	-	-	-	0,01	-
A.2	0,03	-	-	-	-	-	0,02	-
B.1	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	-
B.2	<LOQ	-	<LOQ	0,03	<LOQ	-	<LOQ	-
C.1	0,05	-	-	-	-	-	0,06	-
C.2	0,03	-	-	-	-	-	0,03	-
D.1	<LOQ	0,03	<LOQ	0,07	<LOQ	0,01	<LOQ	-
D.2	<LOQ	0,03	0,04	<LOQ	0,05	<LOQ	-	-
Resultado fevereiro de 2016								
B.1	<LOQ	0,02	-	0,03	<LOQ	0,1	-	-
B.2	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ	0,003	-	-
C.1	0,50	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01	-	-
C.2	1,0	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,0004	-	-
D.1	<LOQ	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	0,05	-	-
D.2	<LOQ	0,03	<LOQ	0,05	<LOQ	0,1	-	-
E.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,05	<LOQ	-	-
E.2	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1	-	-

(A) Salto do Lontra; (B) Santa Isabel do Oeste; (C) Nova Prata do Iguaçu; (D) Planalto; (E) Ampére

(<LOQ) abaixo do limite de quantificação do método

(-) não detectado

Dos 29 compostos determinados, vinte e oito foram detectados. Desses, oito estiveram acima do limite de quantificação sendo quantificados nas amostras analisadas (Tabela 2).

De todas as amostras, os analitos encontrados e quantificados em maior número de amostras foram atrazina e penoxulam (8 amostras), seguido epoxiconazol (7 amostras), simazina e iprodiona (4 amostras), malationa e fipronil (2 amostras) e tebuconazol (1 amostra). As concentrações de agrotóxicos encontradas nas amostras variaram de 0,0004 a 1,0 µg L⁻¹.

Dos analitos quantificados, observa-se a prevalência de compostos com classificação toxicológica classe III (moderadamente tóxico), sendo eles atrazina, simazina, epoxiconazol,

malationa e penoxsulam. Somente fipronil está enquadrado na classe II (altamente tóxico), e por último iprodiona e tebuconazol na classe IV (pouco tóxico).

De acordo com a resolução CONAMA 357/2005, as concentrações de atrazina e malationa encontradas nas amostras estão de acordo com os padrões exigidos para águas de classe I, II e III, as quais podem ser usadas para consumo humano.²⁵ Pela portaria 2.914/2011 que estabelece parâmetros de potabilidade para águas de consumo humano, as concentrações de atrazina encontradas em todas as amostras não se encontram acima do limite máximo permitido por esta legislação ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), assim como os teores de simazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) e tebuconazol ($180 \mu\text{g L}^{-1}$). Epoxiconazol, fipronil, iprodiona, malationa e penoxsulam não possuem limite máximo de resíduos estabelecidos na legislação brasileira.²⁶

De acordo com a legislação da Comunidade Econômica Europeia (EEC), concentrações de agrotóxicos individuais em água destinada para consumo humano não devem ultrapassar $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a quantidade máxima de todos os compostos em uma amostra não pode ser maior que $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.²⁷ Nesse sentido, observa-se que as amostras C1 e C2 de fevereiro de 2016 (coleta no rio da cidade de Nova Prata do Iguaçu) estão fora dos padrões de água potável, o que representa serem amostras de água impróprias para consumo de acordo com esta legislação.

A atrazina é um herbicida do grupo das triazinas indicado pela ANVISA no controle de plantas daninhas dicotiledôneas (folhas largas) nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo.²⁸ Assim como os demais compostos desse grupo, a atrazina atua inibindo o processo de fotossíntese, assim, provocando a morte das plantas. Estudos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos observaram a incidência de tumores mamários em ratos expostos à atrazina, além de demonstrar evidência de possuir potencial como desregulador endócrino nestes animais.²⁹

Bortoluzziet. *al.* (2006) avaliaram a presença de agrotóxicos em água durante o ciclo da cultura de fumo na microbacia hidrográfica do Arroio Lino na cidade de Agudo, RS, e encontraram resíduos de atrazina em cinco dos seis pontos nas três etapas de coleta (plantio, aterramento e colheita do fumo). Os resultados variaram de $0,19$ a $0,63 \mu\text{g L}^{-1}$.³⁰ Moreira *et al.* (2006) também encontraram atrazina em amostras de águas de rios, de poço e de chuva nas cidade de Lucas do Rio Verde e Campo Verde, MT, próximas de áreas de plantio de milho, soja e algodão. Na primeira cidade, das 200 amostras coletadas, atrazina foi encontrada em 25% delas, com concentrações que variaram de $0,01$ a $47,21 \mu\text{g L}^{-1}$. Na outra cidade, das 102 amostras coletadas a atrazina esteve presente em 34 delas, com concentrações que variaram de $0,21$ a $75,43 \mu\text{g L}^{-1}$. Os maiores índices de contaminação para este composto foram

encontrados nas amostras de água de chuva.³¹ Além do mais, é possível observar que este composto é também utilizado em culturas não recomendadas pela ANVISA.²⁸

Apesar de ser banida em muitos países, atrazina é um herbicida ainda muito utilizado no Brasil. No Paraná, em 2015, ela representou 2% do consumo total segundo a SIAGRO.²² Pelo critério de GOSS e GUS, que predizem o potencial contaminante dos compostos em águas superficial e subterrânea, ela é enquadrada em ambos os parâmetros como contaminante em potencial das águas, em função de sua elevada solubilidade, podendo, inclusive, ser carregada nos sedimentos em suspensão, devido sua alta capacidade de adsorção ao carbono orgânico.^{10,32,33}

A simazina é também um herbicida do grupo das triazinas indicado pela ANVISA no cultivo de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, seringueira, sisal, sorgo e uva.²⁸ Estudos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos demonstraram que coelhos expostos a este composto desenvolveram complicação fetais, sendo que em alguns casos apresentaram-se positivos para mutagenicidade, além de aumentar a incidência de cânceres e tumores benignos nas glândulas mamárias de ratos.²⁹

Barreto (2006) avaliou a presença de simazina, atrazina e metil paration em águas de poços do Aquífero Serra Grande em Tianguá, CE. Dos 9 poços estudados, em 153 amostras avaliadas, 126 (82%) apresentaram contaminação por estes compostos, sendo que atrazina e simazina estavam presentes, em pelo menos uma amostra de cada poço, em níveis de concentração acima do limite estabelecido pela legislação brasileira ($2\mu\text{g L}^{-1}$).³⁴

Epoxiconazol é um fungicida do grupo Triazol, utilizado no controle de patógenos foliares nas culturas de algodão, amendoim, arroz, aveia, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, cevada, feijão, girassol, mandioca, milho, soja, sorgo e trigo. Assim como os demais compostos desse grupo, ele atua interrompendo o crescimento de fungos por impedir a sintetização de esteroides (especialmente ergosterol), que são essenciais para a sobrevivência destes microorganismos, garantindo fluidez e permeabilidade em suas membranas (ANVISA, 2016). Apresentam também ação sobre a germinação de esporos, formação do tubo germinativo e na formação.^{35,36,37}

Neste estudo, observou-se que a presença de epoxiconazol deu-se nos dois meses (novembro e fevereiro) de coleta, e em dois pontos o resultado se repetiu. Ribeiro *et al.* (2013) avaliaram a presença de agrotóxicos em águas do Rio São Lourenço, no município de Campo Verde, MT, entre agosto de 2010 e junho de 2011. Entretanto, eles observaram que a contaminação por epoxiconazol deu-se somente no mês de novembro, pois, segundo os autores, o seu elevado coeficiente de adsorção à matéria orgânica ($1,1 \times 10^5 \text{ mL g}^{-1}$) expressa

sua tendência em permanecer no solo e não na água (solubilidade $1,9 \text{ mg L}^{-1}$), sendo possível seu transporte por sedimentos em suspensão.³⁸ Epoxiconazol, bem como os demais compostos do seu grupo possuem constante de partição octanol água moderada, o que reflete em um caráter relativamente lipossolúvel desses compostos, além de possuírem um tempo de meia vida que varia de uma semana a um mês.^{39,40}

O fipronil é um composto usado como inseticida, formicida e cupinicida do grupo pirazol, recomendado pela ANVISA para uso nas culturas de batata, cana-de-açúcar, algodão, arroz, eucalipto, soja, amendoim, arroz, cevada, feijão, milho, pastagens, sorgo, soja e trigo. Os compostos pertencentes ao grupo pirazol podem ser absorvidos nos seres humanos pelas vias aéreas, dérmica e oral, podendo causar irritação na pele e nos olhos. Eles atuam nos insetos inibindo a formação da enzima colinesterase, responsável pela regulação dos impulsos nervosos.²⁸

Marchesan *et al.* (2010) avaliaram a contaminação por agrotóxicos nas águas do rio Vacacaí-Mirim localizados na Depressão Central do Rio Grande do Sul na safra de 2005/2006 e observaram que quantidades expressivas de fipronil foram encontradas em 93% das amostras analisadas e em 66,6% das amostras realizadas na safra de 2006/2007.⁴¹ Trabalho de Grützmacher e colaboradores (2008) também evidenciaram a presença de resíduos de fipronil em 30 amostras de águas do canal São Gonçalo e do rio Piratini, no Estado do Rio Grande do Sul.⁴² Silva *et al.* (2009) também evidenciaram a presença de fipronil em todas as amostras das 6 regiões estudadas que são produtoras de arroz no estado do RS e uma região em SC.⁴³

No trabalho de Silva e colaboradores (2009) o herbicida penoxsulam também foi encontrado, apresentando uma frequência de 14% e algumas amostras acima do limite máximo de resíduo permitido pela Comunidade Econômica Europeia ($0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Este herbicida foi encontrado durante o período de cultivo, pois é no período de pós-emergência de ervas daninhas que costuma-se utilizá-lo. Os autores analisaram também no início do plantio e na colheita, onde não foram detectados esses compostos.⁴³ Este agrotóxico é um herbicida com classificação toxicológica classe III, indicado pela ANVISA no controle de inços no arroz. Assim, observa-se que este composto é utilizado em culturas não indicadas, uma vez que não se produz arroz nestas cidades.²⁸ Do grupo das sulfonamida-triazolopirimidinas, este herbicida atua inibindo a síntese do acetolactato (ALS) na síntese dos aminoácidos valina, leucina e isoleucina.^{44,45} Em análise as suas propriedades físico-químicas, penoxsulam pode ser considerado como um contaminante com baixo potencial de contaminação das águas superficiais pelo critério de GOSS.³³

O fungicida tebuconazol pôde ser detectado por Silva e colaboradores (2009) em amostras nas três épocas estudadas (início, desenvolvimento e colheita), sendo sua maior incidência no período de plantio do arroz (33%) e na colheita (30%).⁴³ Tebuconazol pertence a classe IV, do grupo triazol, indicado pela ANVISA no controle de abacaxi, abóbora, álamo, algodão, alho, amendoim, arroz, aveia, banana, batata, berinjela, beterraba, cacau, café, cana-de-açúcar, caqui, cebola, cenoura, cevada, citros, cravo, crisântemo, eucalipto, feijão, figo, gladiolo, goiaba, maçã, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, milho, morango, pepino, pêsego, pimentão, rosa, soja, sorgo, tomate, trigo, cana-de-açúcar e uva.²⁸ Estudos demonstram que este composto é capaz de provocar irritações cutâneas, ocular e respiratória em humanos, porém sua ação toxicológica não é conhecida.⁴⁶

A malationa é um inseticida e acaricida organofosforado indicado pela ANVISA nas culturas de alface, algodão, berinjela, brócolis, cacau, café, citros, couve, couve-flor, feijão, maçã, morango, orquídeas, pastagens, pepino, pêra, pêsego, repolho, rosa, soja e tomate, arroz, feijão, milho, sorgo e trigo.²⁸ Este composto atua inibindo a formação da enzima acetilcolinesterase, levando ao acúmulo de acetilcolina e superestimulação do sistema nervoso.⁴⁷

Além de outros compostos citados anteriormente, Moreira *et al.* (2006) também encontraram resíduos de malationa em duas amostras de água de chuva coletadas na cidade de Campo Verde, MT.³¹ Esse composto vem sendo associado em outros estudos como um dos responsáveis por causar anormalidades morfofisiológicas de anuros oriundos de áreas próximas de plantações agrícolas. Efeitos como perda ou dificuldade natatória de larvas e mudança de sexo em adultos já foram observadas nestes animais.⁴⁸

A Iprodiona é um fungicida indicado pela ANVISA no cultivo de alface, algodão, batata, café, cebola, cenoura, crisântemo, feijão, fumo, melão, morango, pêsego, pimentão, rosa, soja, tomate, trigo e uva, cevada, trigo, alho e maçã.²⁸ Analisando suas propriedades físico-químicas, é possível observar que iprodiona apresenta tendência em se dissolver na água, sendo enquadrada como contaminante em potencial das águas superficiais pelo critério de GOSS.⁴² Este composto atua nos fungos inibindo a atividade da enzima NADH citocromo-c-redutase na respiração celular, além de provocar peroxidação de lipídeos.^{35,37}

4. CONCLUSÃO

O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, no entanto, dados de monitoramento de agrotóxicos em águas (especialmente na região sudoeste do Paraná) são escassos. Levando em consideração as atividades agrícolas que são exercidas no sudoeste do Paraná, dados de monitoramento desses compostos em água e nas diversas matrizes

ambientais mostram-se de grande importância, especialmente porque as técnicas de manejo agrícola convencionais representam cerca de 99% da produção total nessa região (SIAGRO, 2016). Nos municípios citados neste trabalho, análises de agrotóxicos em água para consumo são inexistentes até o presente momento, o que caracteriza esse trabalho como pioneiro.

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

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

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal da Fronteira Sul pela oportunidade de realizar este trabalho, à Universidade Federal do Rio Grande pelo apoio nas análises, à bolsa PIBIC (edital 281/UFFS/2015) e o financiamento do edital MCTI/CNPQ/Universal 14/2014. A equipe do LACOM (FURG) pelas análises cromatográficas.

REFERÊNCIAS

- [1] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente.. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 14/06/2016.
- [2] SOARES, W. L.; PORTO, M. F. S. **Aspectos teóricos e práticas associadas à decisão de uso de agrotóxicos: uma abordagem integrada entre a agricultura, meio ambiente e saúde pública**. XLVI Congresso de Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Rio Branco, Acre. Julho de 2008.
- [3] CANDIOTTO *et al.* **Agricultura orgânica em oito município da região sudoeste do Paraná**. Francisco Beltrão: Unioeste. 2013.
- [4] SOARES, W. L.; PORTO, M. F. S. Atividade agrícola e externalidade ambiental: uma análise a partir do uso de agrotóxicos no cerrado brasileiro. **Ciência & Saúde Coletiva**, 12(1):131-143, 2007.

- [5] SOARES, W. L. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e a agricultura.** Tese de doutorado. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, março de 2010.
- [6] LIMA, R. S.; DAVID, A. A. R. Uso de agrotóxicos no sudoeste paranaense: uma análise dos dados de notificação relacionada ao tipo de atividade rural desenvolvida. **Revista Faz Ciência**, 08,01 (2006) pp. 373-388 UNIOESTE ISSN 1677-0439.
- [7] NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **EngSanitAmbient.** v.14 n.1. jan/mar 2009. p. 69-78.
- [8] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Complete list of agents evaluated and their classification.** Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>. Acesso em: 07 jun. 2016.
- [9] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile information sheet.** Department of health and human services. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>. Acesso em: 07 jun. 2016.
- [10] CABRERA, L. C.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco e contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 8, 1982-1986, 2008.
- [11] SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; **Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente.** Embrapa: Brasília, 2004.
- [12] BARCELÓ, D.; HENNION, M. C.; **Trace determination of pesticides and their degradation products in water.** Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. V. 19. Editora Elsevier. 1997.
- [13] MARTINS, M. L. **Determinação de resíduos de compostos orgânicos em água por microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e GC-(TQ)MS/MS.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2010.
- [14] PRESTES, O. D. **Método rápido para a determinação simultânea de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários em alimentos de origem animal.** Tese de doutorado. Santa Maria - RS, Brasil. 2011.
- [15] CASSAI *et al.* Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Reget.** v. 18 n. 1 Abr. 2014, p.437-445.
- [16] MELO, R. F.; BRITO, L. T. L.; PETRERE, V. G.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. In: BRITO, L. T. de L.; MELO, R. F. de; GIONGO, V. (Ed.). **Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro.** Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010.
- [17] GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M. Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil: cenário 1992/2011. **Embrapa Meio Ambiente.** Jaguariúna, SP. ISSN 1516-4691 Maio, 2014. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/987245/1/Doc98.pdf>. Acesso em: 25/02/2016.
- [18] JARDIM, I. C. S. F.; ANDREDE, J. A.; QUEIROZ, A. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. **Quím.Nova.** vol. 32 no.4 São Paulo, 2009.

- [19] CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C.S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 3, 623-636, 2008.
- [20] CARNEIRO *et al.* **Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde** (Parte 1 - Agrotóxicos, Segurança Alimentar e Nutricional e Saúde). Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012.
- [21] IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 21/04/2016.
- [22] SIAGRO – Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos do Estado do Paraná. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GSV/Agrotoxicos/RESULTADOS_PUBLICADOS/dados_siagro.xls>. Acesso em: 21/04/2016.
- [23] CALDAS, S. S. **Otimização e validação de métodos empregando DLLME, SPE, HPLC DAD E LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em água subterrânea**. Dissertação de mestrado. Rio Grande, RS. 2009.
- [24] RIBANI *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.
- [25] RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 15/07/2016.
- [26] PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 15/07/2016
- [27] Comunidade Econômica Europeia (EEC).
- [28] ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 12/06/2016.
- [29] ANVISA. **Lista de produtos das resoluções Mercosul**. Brasília, Distrito Federal. 2005..Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2005/270705_anexo1.pdf>. Acesso em: 22/06/2016.
- [30] BORTOLUZZI, E. C et al. 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**. v.10, n.4, p.881-887, 2006.
- [31] MOREIRA, J. C. *et al.* Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, 17(6):1557-1568, 2012.
- [32] MILHOME, M. A. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **EngSanitAmbient**. v.14 n.3. p. 363-372. jul/set 2009.
- [33] VIEIRA, M. G.; GILSON, I. K.; STEINKE, S.; CABRAL, A. P. R. S.; CABRERA, L. C. **Panorama geral da contaminação por agrotóxicos nos recursos hídricos no município de Realeza (PR) e região**. XXI Encontro de Química da Região Sul Maringá, 11 a 13 de novembro de 2014.

- [34] BARRETO, F. M. S. **Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no município de Tianguá, Ceará**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ce. 2006.
- [35] EHR, R. J.; KEMMITT, G. **Periodic table of the fungicides**. Indianapolis: Dow Agrosiences. 2002.
- [36] FORCELINI, C. A. Fungicidas inibidores da síntese de esteróis. I. triazoles. **RAPP**, v.2. p.335-355. 1994.
- [37] RODRIGUES, M. A. T. **Classificação de fungicidas de acordo com o mecanismo de ação proposto pelo FRAC**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Botucatu, SP.
- [38] RIBEIRO *et al.* 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. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 2, 284-290, 2013.
- [39] CALDAS, S. S. **Otimização e validação de métodos empregando DLLME, SPE, HPLC-DAD e LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em água subterrânea**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, RS. 2009.
- [40] KAHLE, M. Azole Fungicides: Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 7193-7200, 2008.
- [41] MARCHESAN, N. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**. Santa Maria, Online. ISSN 0103-8478. 2010.
- [42] GRÜTZMACHER, Douglas D. et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v. 12, n. 6, p. 632-637, Dez. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662008000600010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 06/05/ 2016.
- [43] SILVA *et al.* Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Cienc. Rural**.v. 39 n. 9. P. 2383-2389. dez. 2009.
- [44] PINTO, O. B. **Avaliação de risco ambiental em solos brasileiros de um herbicida em desenvolvimento para campos de cereais**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2010.
- [45] EMBRAPA. **Características da resistência de acordo com o mecanismo de ação herbicida**. Documentos Online. Passo Fundo, RS. Agosto de 2006. Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do58_4.htm. Acesso em: 12/06/2016.
- [46] SILVEIRA, S. B. **Toxicidade do tebuconazol em quatro espécies fitoplanctônicas dulcícolas subtropicais**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS. 2012.
- [47] MACBEAN, J. C. **The Pesticide Manual**. British Crop Protection Council. Ed. 16. Nov. 2012.
- [48] KRISHNAMURTHY, S. V.; SMITH, G. R. Combined effects of malathion and nitrate on early growth, abnormalities, and mortality of wood frog (*Rana sylvatica*) tadpoles. **Ecotoxicology**. 20(6):1361-1367. 2011.