

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**José Augusto Monteiro de Castro Lima**

**OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS RURAIS E  
BIOACUMULADOS EM BIOFILMES EPILÍTICOS DO  
RIO GRANDE DO SUL**

**Santa Maria, RS  
2017**

**José Augusto Monteiro de Castro Lima**

**OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS RURAIS E BIOACUMULADOS  
EM BIOFILMES EPILÍTICOS DO RIO GRANDE DO SUL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Ciência do Solo**.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Rheinheimer dos Santos

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CASTRO LIMA, José Augusto Monteiro de  
OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS RURAIS E  
BIOACUMULADOS EM BIOFILMES EPILÍTICOS DO RIO GRANDE DO  
SUL / José Augusto Monteiro de CASTRO LIMA.- 2017.  
159 p.; 30 cm

Orientador: DANILO RHEINHEIMER DOS SANTOS  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-  
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2017

1. CONTAMINAÇÃO 2. AGROTÓXICOS 3. BIOFILMES EPILÍTICOS  
4. POCIS 5. MONITORAMENTO I. RHEINHEIMER DOS SANTOS,  
DANILO II. Título.

---

©2017

Todos os direitos autorais reservados a José Augusto Monteiro de Castro Lima. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: joseaugustocastrolima@gmail.com.

**José Augusto Monteiro de Castro Lima**

**OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS RURAIS E  
BIOACUMULADOS EM BIOFILMES EPILÍTICOS DO  
RIO GRANDE DO SUL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Ciência do Solo**.

**Aprovado em 17 de janeiro de 2017:**

---

**Danilo Rheinheimer dos Santos, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Jérôme Labanowski, Dr. (Université de Poitiers)**

---

**Osmar Damian Preste, Dr. (UFSM)**

---

**Tales Tiecher, Dr. (UFRGS)**

---

**André Carlos Cruz Copetti, Dr. (UNIPAMPA)**

Santa Maria, RS  
2017

## DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Hélio e Ani, as minhas irmãs Helane e Isis, as pequeninas Liv e Elis, e a Francielle Oliveira, pelo amor, atenção e compreensão. Além de todo o esforço despendido para que este momento fosse alcançado.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre estar permitindo que relações e realizações como esta sempre aconteçam em minha vida.

A Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela qualidade do curso de Doutorado.

Ao Instituto Federal de Alagoas pela concessão do afastamento para conclusão deste curso de doutoramento.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão de bolsas e auxílios, dentre eles o CAPES/COFECUB e NovoProdoutoral.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de auxílio financeiro para o desenvolvimento de parte dessa tese, por meio do Projeto Universal.

A Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária – Fepagro, por meio do projeto MAIS ÁGUA.

À l'Université de Poitiers, à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, et spécialement à l'équipe l'Eau et Géochimie Organique et Santé, pour le partenariat dans l'exécution de cette these.

Ao professor Danilo Rheinheimer dos Santos pelo incentivo, confiança, momentos de discussões técnicas e políticas imprescindíveis na formação acadêmica. E pelo exemplo e dedicação ao serviço público.

A professora Maria Alice Santanna pela sua co-orientação, amizade e estímulo durante todo o curso. Exemplo de pessoa e profissional.

Je remercie à Jérôme Labanowski pour la confiance et pour toute la contribution pendant l'exécution de cette thèse ensemble avec Leslie Mondamert et Elodie Laurent.

A Laurent Caner, Cristina Soicla, Silvi Liu, Beatriz, Thibaut Le Gethe, Bertrand, Eugenie, Jackson e Diovane pela companhia e paciência.

Aos professores Renato Zanella e o Osmar Damian Prestes e sua equipe (Lucila e Filipe) pelo apoio nos testes com os biofilmes.

Ao amigo Fina, Luiz Francisco Finamor (*In memoriam*), por nos agradecer com seu bom humor e sua atenção.

Aos professores Rodrigo Josemar, S Jaques, Carlos Alberto Ceretta, e Jean Paolo G. Minella, por toda atenção despendida no acolhimento junto ao PPGCS.

A Alexandre Troian, Marília Bastos, Viviane Capoane, Gilmar Schaefer e Mayara Fornari por todo o apoio despendido de vocês as atividades do Guaporé e pelo convívio.

A Gracieli Fernandes, Elci Gubiani e ao Fabiano, por todo apoio e boa convivência.

Aos bolsistas de iniciação científica: Uilian Pavanato, Eduardo Alves, Teles Tronco, Diego Coppetti, Lueni Terra e a Camila Maia.

A Paulo Ademar A. Ferreira, Mohsin Zafar e a Qamar Sarfaraz pela amizade fraterna desenvolvida, pelos bons momentos compartilhados em discussões, almoços e cafés.

A Tales Tiecher por toda presteza e atenção desde a minha chegada em Santa Maria.

Ao Ivan Krolow e André Pellegrini por suas contribuições ao projeto.

A Jéssica Faversoni, Alessandra Bacca e Janaína Haizen, Luiz Antônio, Max Dantas, Pedro Paulo, muito obrigado pela amizade de vocês.

Aos agricultores da bacia hidrográfica do Rio Guaporé: Nei Musselin, Claudir Zanchin que sempre nos recebeu em suas propriedades com muita atenção.

Os agradecimentos não são restritos as pessoas citadas acima, muitos colegas, amigos e professores que não foram listados têm sua contribuição valorada em meu coração e não são esquecidos.

*“Não basta saber ler que Eva viu a uva. É preciso compreender qual a posição que Eva ocupa no seu contexto social, quem trabalha para produzir a uva e quem lucra com esse trabalho”*

*Paulo Freire*

## RESUMO

### OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS RURAIS E BIOACUMULADOS EM BIOFILMES EPILÍTICOS DO RIO GRANDE DO SUL.

AUTOR: José Augusto Monteiro de Castro Lima

ORIENTADOR: Danilo Rheinheimer dos Santos

No Brasil as atividades agrícolas apresentam elevado potencial de contaminação dos recursos hídricos, em especial pelo uso de agrotóxicos. Esse potencial é mais elevado nas bacias hidrográficas nas quais a agricultura é desenvolvida fora da aptidão agrícola e sem o adequado ordenamento do uso do solo. A gravidade desse contexto tem sido desconsiderada por dois motivos: (i) pela compreensão de que o sistema plantio direto (SPD), tal como adotado no Rio Grande do Sul é eficaz no controle da poluição, e (ii) pelas limitações técnicas e/ou ausência do sistema de monitoramento das águas em bacias hidrográficas. Recentemente, o desenvolvimento de amostradores passivos POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) e a adoção dos biofilmes epilíticos têm buscado aprimorar os sistemas de monitoramento. Porém, nem o POCIS foi experimentado nas condições tropicais brasileiras, nem tão pouco os biofilmes foram utilizados no monitoramento de agrotóxicos. Nesse contexto, a presente tese de doutorado visa monitorar a presença de princípios ativos de agrotóxicos nas águas da rede fluvial de uma bacia hidrográfica rural do Estado do Rio Grande do Sul (RS). O monitoramento foi executado na bacia do Rio Guaporé por ser representativa das condições de uso e manejo da região fisiográfica do Planalto – RS em duas épocas (primavera e outono). Foram utilizados três métodos de amostragem: amostragem ativa, amostragem passiva com POCIS e amostragem passiva com biofilmes. Foram selecionados 18 pontos de amostragem em função do uso e manejo do solo, desde áreas com maior até menor proporção de lavouras. Nas três metodologias de amostragem verificou-se a ocorrência e concentração dos agrotóxicos, associados ou não aos sistemas de uso e manejo praticados na bacia. Na amostragem ativa foram detectados 11 princípios ativos dos 79 analisados. Essa metodologia foi incapaz de detectar os princípios ativos de polaridades extremas, tais como 2,4-D, epoxiconazol e tebuconazol, e não apresentou diferença estatística entre as regiões Norte e Sul da bacia hidrográfica. A utilização do POCIS, na época de menor frequência de uso e aplicação de agrotóxicos, possibilitou a detecção de compostos que não tinham sido detectados na amostragem ativa, além de aumentar a frequência de detecção dos princípios ativos. Os sistemas de manejo foram diferenciados pela maior concentração dos fungicidas epoxiconazol e tebuconazol utilizados nas lavouras de soja sob plantio direto na região Norte. Já a amostragem utilizando biofilmes epilíticos detectou maior número de princípios ativos ( $n = 21$ ) na bacia do Rio Guaporé. A frequência de detecção dos princípios ativos foi maior com biofilmes do que com amostragem ativa e via POCIS. Quanto aos sistemas de uso e manejo do solo, os biofilmes ratificaram que a principal diferença entre eles está relacionada à maior concentração de fungicidas na região Norte. Nos três sistemas de monitoramento verificou-se que todos os pontos amostrados, independente do sistema de uso e manejo, estão contaminados por agrotóxicos, mesmo na área de floresta revegetada. Além disso, as maiores concentrações de agrotóxicos na rede fluvial do Guaporé estão localizadas no seu rio principal e seguem o sentido do fluxo da água. Os biofilmes epilíticos foram mais promissores em detectar a contaminação do que a técnica da amostragem ativa e amostragem passiva via POCIS, visto que captaram princípios ativos de agrotóxicos indistintamente das suas polaridades, mesmo no período de menor utilização de agrotóxicos na bacia hidrográfica.

**Palavras chaves:** uso do solo; agrotóxico; monitoramento; biofilme.

## ABSTRACT

### OCCURRENCE OF PESTICIDES IN RURAL WATERS AND BIOACUMULATED IN EPILITHIC BIOFILMS OF RIO GRANDE DO SUL

AUTHOR: José Augusto Monteiro de Castro Lima

ADVISOR: Danilo Rheinheimer dos Santos

In Brazil, agricultural activities have a high potential for contamination of water resources, especially by pesticides use. This potential is highest in river basins where agriculture is developed out of agricultural aptitude and without adequate land use planning. However, the severity of this context has been disregarded for two reasons: i. by the understanding that no-tillage system (SPD), as adopted in Rio Grande do Sul, is effective in controlling pollution; and ii. due to technical limitations and/or absence of hydrographic basin monitoring systems. Recently, the development of POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) and use of epilithic biofilms has sought to improve monitoring systems. However, neither POCIS was tested in Brazilian tropical conditions, nor biofilms were used in agrochemical monitoring. In this context, this doctorate thesis aims to monitor the presence of active pesticides in river waters of river basin in state of Rio Grande do Sul (RS). Monitoring was performed in the Guaporé River Basin because it was representative of use conditions and management of the physiographic region of Plateau-RS. Same was done by three sampling methods: active sampling, passive sampling with POCIS and passive sampling with biofilms, at 08 points under the influence of SPD, 09 points in conventional planting areas and 1 point in forest area. In the three sampling methodologies the occurrence and concentration of pesticides, associated or not with the systems of use and management practiced in the basin, were verified. In active sampling, 11 active ingredients were detected from the 79 analysis. This methodology was unable to detect the active ingredients of high polarity (2,4-D) and those of lower polarity epoxiconazole and tebuconazole and presented no statistical difference between management systems. The adoption of POCIS in less frequent frequency of use and application, allowed the detection of compounds that had not been detected in the active sampling, besides increasing the frequency of detection of each active ingredient. The management systems were differentiated by the higher concentration of fungicides, epoxiconazole and tebuconazole, used in soybean crops in SPD. Sampling using epilithic biofilms detected a greater number of active ingredients in the Guaporé River Basin, and the frequency of detection of each pesticide was higher than the other sampling methodologies. Regarding land use and management systems, biofilms confirmed that the main difference between them is related to the higher concentration of fungicides in areas under SPD. In three monitoring systems it was verified that all the points sampled, regardless of the system of use and management, are contaminated by agrochemicals, even the forest area. In addition, the highest concentrations of agrochemicals in the Guaporé river system are located on its main river and follow the flow direction of water. Epilithic biofilms were more promising to detect contamination than the active and POCIS sampling techniques, since they captured active pesticides indistinctly from their polarizations, even in the period of less application.

**Keywords:** pesticide; water quality; Biofilm.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Variação anual normalizada pelo ano de 2000, da área plantada de lavouras temporárias (IGBE, 2017), produção de grãos (CONAB, 2017), comercialização de princípios ativos de agrotóxicos (IBAMA, 2016), o consumo médio de princípios ativos de agrotóxicos por hectare entre os anos de 2000 – 2014 no Brasil. .... 25
- Figura 2. Movimento de agrotóxicos para os sistemas aquáticos de superfície e subsuperfície. .... 30
- Figura 3. Diferentes compartimentos de um biofilme, incluindo uma bactéria gram-negativa (esquerda) e uma gram-positiva (direita), CY – Citoplasma; CM – Membrana citoplasmática; M - Mureína; OM – Membrana externa; LPS – Lipolissacarídeos; C – Cápsula; TA – Ácido lipoteicóico; EPS – Substâncias poliméricas extracelulares. .... 44
- Figura 4. Mapa de localização da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Rio Grande do Sul - Brasil..... 46
- Figura 5. Mapa de relevo da área da bacia hidrográfica do Rio Guaporé monitorada, RS - Brasil..... 48
- Figura 6. Mapa pedológico da área da bacia hidrográfica do Rio Guaporé monitorada – RS, Brasil..... 51
- Figura 7. Mapa de uso da terra da área da bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS, Brasil... 52
- Figura 8. Estratégias de amostragens adotadas para monitorar a contaminação do ecossistema aquático na bacia hidrográfica do Rio Guaporé por agrotóxicos no tempo e no espaço..... 53
- Figura 9. Localização dos pontos de amostragens nos afluentes e no rio Guaporé, RS – Brasil. .... 67
- Figura 10. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos detectados, indicando as concentrações medianas, a amplitude inter-quartilica (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, em amostras de água de superfície na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.. 77
- Figura 11. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos detectados, indicando as concentrações medianas, a amplitude inter-quartilica (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, em amostras de água de superfície na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.. 80
- Figura 12. Imagens digitais das áreas de captação amostradas na região Norte (a esquerda) e da região Sul (a direita) da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, RS – Brasil..... 82
- Figura 13. Relação entre a 1ª componente principal (Eixo 1) e a 2ª componente principal (Eixo 2), dos agrotóxicos em amostras de água e dos atributos da paisagem (A); e entre os pontos amostrados (B), no mês de dezembro na bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS..... 84

Figura 14. Localização dos pontos amostragens nos afluentes e no rio Guaporé, RS – Brasil. .....	92
Figura 15. Anilhas de aço inox para fixação da membrana e do adsorvente visando a retenção dos agrotóxicos .....	93
Figura 16. Sistema POCIS pronto para ser afixado no meio aquático.....	94
Figura 17. Box plot das concentrações dos agrotóxicos detectados, indicando as concentrações medianas, a amplitude inter-quartílica (1° e 3° Quartil); e valores mínimos e máximos, em amostradores passivos (n = 16) na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil. ....	99
Figura 18. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos nas duas regiões da bacia, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartílica (1° e 3° Quartil); e valores mínimos e máximos, utilizando os amostrador POCIS. ....	105
Figura 19. Relação entre 1ª componente principal 1 (Eixo 1) e a 2ª componente principal (Eixo 2), dos agrotóxicos acumulados em amostradores passivo e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), no mês de junho na bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS.....	107
Figura 20. Localização dos pontos amostragens nos afluentes e no rio Guaporé, RS – Brasil. .....	116
Figura 21. Etapas de extração e preparo dos extratos para a realização da análise cromatográfica, realizadas na Université de Poitiers, Poiteau Charentes – França: A. Preparo das células de extração (Biofilmes + terra diatomácea); B. Células no ASE; C. Extratos de cada sub-amostra pós ASE; D. Diluição de cada sub-amostra a 500mL; E. Aliquotas de 250 mL dos extratos diluídos; F. Extratos diluídos sendo concentrados e purificados em SPE; G. Extratos obtidos após SPE. ....	120
Figura 22. Etapas de preparo dos extratos para a realização da análise cromatográfica, realizadas na Université de Poitiers, Poiteau Charentes – França: A. Concentração do extrato em fluxo de N <sub>2</sub> ; B. Padrões de 0,1; 1; 2 mg L <sup>-1</sup> dos agrotóxicos utilizados para montar a curva de adição; C. Preparo e filtração dos extratos; D. Vial com os extrato pronto para injeção; E. Cromatografo Líquido de Ultra Alta Performace acoplado a um Quadropolo-Tempo de Vôo. .....	121
Figura 23. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartílica (1° e 3° Quartil); em biofilmes epilíticos ocorrentes na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil .....	125
Figura 24. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos na primavera e no outono, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartílica (1° e 3° Quartil); e valores mínimos e máximos, nos biofilmes epilíticos na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil. ....	127
Figura 25. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos nas duas regiões da bacia, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartílica (1° e 3° Quartil); e valores mínimos e máximos, em biofilmes epilíticos ocorrentes na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.	129

Figura 26. Relação entre o componente principal 1 (fator 1) e o componente principal 2 (fator 2), dos agrotóxicos acumulados em biofilmes da primavera e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), na bacia hidrográfica do Rio Guaporé - RS.....	132
Figura 27. Relação entre o componente principal 1 (Eixo 1) e o componente principal 2 (Eixo 2), dos agrotóxicos acumulados em biofilmes do outono e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), na bacia hidrográfica do Rio Guaporé - RS.....	135
Figura 28. Relação entre o componente principal 1 (Eixo 1) e o componente principal 2 (Eixo 2), dos agrotóxicos acumulados em biofilmes da primavera e do outono e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), na bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS .....	137
Figura 29. Frequência de detecção de moléculas de agrotóxicos em função de suas polaridades e métodos de captação (ativa, passiva e biofilmes).....	144

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados (Lewis et al., 2016). .....	55
Tabela 2. Descrição dos locais de amostragem na bacia hidrográfica do Rio Capingui, Rio Grande do Sul – Brasil. ....	59
Tabela 3. Parâmetros de extração e purificação por extração de fase sólida. ....	68
Tabela 4. Parâmetros otimizados do sistema UHPLC-MS/MS empregado para determinação dos agrotóxicos. ....	69
Tabela 5. Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras (n = 18) de águas na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil. ....	71
Tabela 6. Resultados do teste Mann-Whitney U para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de populações (Norte e Sul) com igual distribuição associando aos valores das medianas e do intervalo inter-quartil (3º Quartil e 1º Quartil) nas águas da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil. ....	79
Tabela 7. Correlação Ordinal de Spearman para atributos da paisagem e concentrações de agrotóxicos dos 18 pontos amostrados na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil. ....	81
Tabela 8. Frequência de detecção agrotóxicos em águas superficiais utilizando POCIS – Oasis HLB na rede fluvial do Rio Guaporé, em relação aos estudos publicados (n = 28) que utilizaram POCIS - Oasis HLB na avaliação de agrotóxicos nas águas superficiais e a percentagem desses que detectaram a ocorrência dos princípios ativos analisados. ....	97
Tabela 9. Intervalos de concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos agrotóxicos, avaliados neste estudo, nas águas superficiais captados pelos POCIS (200 mg de OASIS HLB). ....	101
Tabela 10. Resultados do teste Mann-Whitney U para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de populações (Norte e Sul) com igual distribuição associando aos valores das medianas e do intervalo interquartil (3º Quartil e 1º Quartil) nas águas da bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil. ....	102
Tabela 11. Correlação Ordinal de Spearman para atributos da paisagem e concentrações de agrotóxicos em 16 pontos amostrados utilizando POCIS na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil. ....	104
Tabela 12. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos POCIS. ....	106
Tabela 13. Parâmetros de separação cromatográfica e do espectrômetro de massa. ....	117
Tabela 14. Parâmetros dos procedimentos de purificação pelo SPE. ....	118

Tabela 15. Parâmetros de separação cromatográfica e do espectrômetro de massas em série do sistema UHPLC-MS/MS.....	119
Tabela 16. Frequência de detecção dos 25 agrotóxicos/metabólitos, concentrações medianas e intervalo interquartilico (3°Q – 1°Q) em 16 pontos amostrados na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.....	123
Tabela 17. Resultados do teste Mann-Whitney <i>U</i> para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de populações (primavera e outono) com igual distribuição associando aos valores das medianas encontradas nos biofilmes epilíticos da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil. ....	126
Tabela 18. Resultados do teste Mann-Whitney <i>U</i> para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de populações (Norte e Sul) com igual distribuição associando aos valores das medianas encontradas nos biofilmes epilíticos da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil. ....	128
Tabela 19. Correlação Ordinal de Spearman para atributos do biofilme, da paisagem e concentrações de agrotóxicos em biofilmes epilíticos da primavera ( <i>n</i> = 16) na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil. ....	130
Tabela 20. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem e do biofilme) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos biofilmes da primavera.....	131
Tabela 21. Correlação Ordinal de Spearman para atributos do biofilme, da paisagem e concentrações de agrotóxicos em biofilmes epilíticos ( <i>n</i> = 18) no outono na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.....	133
Tabela 22. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem e do biofilme) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos biofilmes do outono. ....	134
Tabela 23. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem e do biofilme) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos biofilmes da primavera e do outono. ....	136
Tabela 24. Frequência de detecção de moléculas de agrotóxicos representativas de classes de polaridade e que foram detectadas na rede fluvial da Bacia Hidrográfica do Rio Guaporé através da amostragem ativa, passiva com auxílio de resina e biofilmes.....	141

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2.</b>	<b>HIPÓTESES.....</b>	<b>21</b>
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
3.1.	OBJETIVO GERAL.....	23
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
<b>4.</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>24</b>
4.1.	USOS DE AGROTÓXICOS NO BRASIL.....	24
4.2.	EFEITOS TOXICOLÓGICOS DO USO DE AGROTÓXICOS.....	25
4.3.	DINÂMICA DOS AGROTÓXICOS NO AMBIENTE.....	26
4.4.	LEGISLAÇÕES SOBRE PRESENÇA DE AGROTÓXICOS.....	28
4.5.	PRESENÇA DE AGROTÓXICOS NAS ÁGUAS.....	29
4.6.	ESTRATÉGIAS DE AMOSTRAGEM PARA AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE AGROTÓXICO NO MEIO AQUÁTICO.....	35
<b>5.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>46</b>
5.1.	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	46
5.2.	CLIMA.....	47
5.3.	GEOLOGIA.....	47
5.4.	RELEVO.....	47
5.5.	SOLOS.....	49
5.6.	HIDROSEDIMENTOLOGIA.....	49
5.7.	USO DA TERRA.....	49
<b>6.</b>	<b>ESTRATÉGIAS DE ESTUDO.....</b>	<b>53</b>
<b>7.</b>	<b>APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>60</b>
7.1.	MONITORAMENTO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE RIOS A PARTIR DA AMOSTRAGEM ATIVA.....	61
7.1.1.	<b>Introdução.....</b>	61
7.1.2.	<b>Material e métodos.....</b>	62
7.1.2.1.	Amostragem.....	62
7.1.2.2.	Procedimento analítico.....	68
7.1.2.3.	Princípios ativos.....	69
7.1.2.4.	Tratamento estatístico.....	70
7.1.3.	<b>Resultados e discussão.....</b>	70
7.1.3.1.	Ocorrência e concentração.....	70
7.1.3.2.	Efeito dos sistemas de uso e manejos do solo.....	78
7.1.4.	<b>Conclusões.....</b>	85
7.2.	USO DE AMOSTRADORES PASSIVOS COMO ESTRATÉGIA DE MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE RIO.....	86
7.2.1.	<b>Introdução.....</b>	86
7.2.2.	<b>Material e métodos.....</b>	87
7.2.2.1.	Locais de amostragem.....	87
7.2.2.2.	Polar organic chemical integrative sampler.....	92
7.2.2.3.	Procedimento analítico.....	94
7.2.2.4.	Princípios ativos.....	95
7.2.2.5.	Tratamento estatístico.....	95
7.2.3.	<b>Resultados e discussão.....</b>	96
7.2.3.1.	Ocorrência e concentração.....	96
7.2.3.2.	Efeito dos sistemas de uso e manejo agrícola.....	102
7.2.4.	<b>Conclusões.....</b>	108

7.3.	BIOFILMES EPILÍTICOS ENDÓGENOS COMO MATRIZ DE SORÇÃO DE AGROTÓXICOS EM BACIAS HIDROGRÁFICAS .....	109
7.3.1.	<b>Introdução</b> .....	109
7.3.2.	<b>Material e métodos</b> .....	111
7.3.2.1.	Época e locais de amostragem .....	111
7.3.2.2.	Amostragem .....	117
7.3.2.3.	Procedimentos analíticos .....	117
7.3.3.	<b>Resultados e discussão</b> .....	122
7.3.3.1.	Ocorrência e concentração .....	122
7.3.3.2.	Efeito temporal na ocorrência e concentração .....	125
7.3.3.3.	Efeito dos sistemas de uso e manejo agrícolas .....	127
7.3.4.	<b>Conclusões</b> .....	138
7.4.	QUAL MATRIZ UTILIZAR PARA MONITORAR A OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS NO MEIO AQUÁTICO? .....	139
8.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	145

## 1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de produção agrícola, após a Segunda Guerra Mundial, têm passado por grandes modificações em todo mundo motivados pela necessidade de produção de alimentos no pós-guerra. Posteriormente, com maior ênfase entre as décadas de 60 e 70, foi estabelecido que a fome no mundo era consequência da baixa produção de alimentos, sendo necessário a incorporação de mais áreas aos sistemas produtivos e urgente modernização da agricultura. Nesse processo, terras com baixa capacidade produtiva e de elevada susceptibilidade à degradação foram incorporadas aos sistemas produtivos. A modernização foi efetivada pelo uso de altos níveis de insumos externos, tais como fertilizantes sintéticos, agrotóxicos, sementes híbridas e mecanização utilizando combustíveis fósseis. Mais recentemente, pós Revolução Verde, entre 1990 e 2010, uma terceira fase foi colocada em curso: a agricultura biotecnológica, que usa cultivares geneticamente modificada para se adequarem a um dado modelo produtivo.

No entanto, em que pese o aumento da produção, é visto que nenhuma das alternativas implementadas serviram para acabar com a fome no mundo. Atualmente tem-se 795 milhões de pessoas subalimentadas no mundo (FAO; FIDA e PMA, 2015). Esse modelo de agricultura, o *agronegócio*, tornou os sistemas produtivos ainda mais dependentes dos insumos externos e com menor resistência às perturbações econômicas e ambientais. É um modelo socialmente excludente, por limitar o acesso dos agricultores de menor poder aquisitivo aos insumos básicos (sementes) e aos fertilizantes para fins de manejo da fertilidade do solo. Assim, acaba limitando a produção destes subalimentados que, por sua vez, encontram-se nas terras de menor potencial produtivo.

Nessa perspectiva, as empresas de sementes, fertilizantes e agrotóxicos, sobressaem como as maiores beneficiadas sob os aspectos econômicos e políticos da modernização da agricultura. Atualmente, sete empresas multinacionais controlam 60% das sementes do mundo, 70% dos insumos químicos e agrotóxicos e 100% dos organismos geneticamente modificados (VIDAL, 2016). Este contexto demonstra que o valor da produção agrícola e a diversidade agroalimentar são influenciados por um número reduzido de empresas.

A agricultura brasileira, infelizmente, representa perfeitamente o modelo “biotecnológico-pós-revolução verde”. Os cultivos transgênicos da soja, do milho e do algodão ocuparam 42,5 milhões de hectares, representando, respectivamente, 93%; 84% e 68% da área plantada segundo a consultoria Céleres® (2016). As tecnologias transgênicas empregadas estão associadas à resistência a insetos e a tolerância aos herbicidas. No mercado

brasileiro estão sendo comercializadas cultivares de soja transgênica associada a tolerância ao glifosato; de milho tolerantes ao glifosato, ao glufosinato de amônio e, recentemente para adoção na safra 2016/2017, ao 2,4-D e ao dicamba.

No Brasil, após dez anos da liberação de plantios transgênicos, verifica-se aumento de 147% no consumo de agrotóxicos. No ano de 2014 foram comercializadas aproximadamente 504 mil toneladas de princípios ativos. O glifosato e o 2,4-D são os dois princípios ativos de agrotóxicos mais vendidos, correspondendo a 39 e 7% do total comercializado (IBAMA, 2016). Com a recente liberação do plantio de cultivares de milho transgênico tolerante ao 2,4-D, esse agrotóxico deve ter sua comercialização alavancada.

A problemática da presença e persistência desses compostos nos ambientes e nos alimentos não se deve apenas ao fato destes não existirem naturalmente na natureza, e sim pelo efeito deletério que promovem aos organismos não alvos e aos seres humanos. Além disso, os efeitos adversos decorrentes da exposição crônica aos seres humanos podem aparecer muito tempo após a exposição aos alimentos e ao ambiente contaminados, mesmo a baixas concentrações. Dentre os efeitos podem ser citados infertilidade, impotência, abortos, malformações, neurotoxicidade, desregulação endócrina e câncer.

Nessa perspectiva, o último relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2016) é preocupante. Os resultados revelam que 58% das 9.680 amostras de alimentos analisadas apresentaram concentrações residuais de agrotóxicos. A presença de agrotóxicos não autorizados, ou autorizados, mas em concentrações acima do limite permitido foi de 25%.

Nas águas de superfície a ocorrência desses compostos está em concentrações muito baixas, na ordem de partes por bilhão até partes por trilhão (de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ ), e mesmo nessas concentrações podem ser capazes de atuarem como desreguladores endócrinos em animais. O contato dessas moléculas com os seres humanos, assumindo o princípio da precaução, deve ser evitado ao máximo, demandando a adoção de práticas de monitoramento mais realísticas e sistemas de regulamentação mais exigentes quanto à ocorrência desses compostos nas águas.

As atividades agropecuárias do Rio Grande de Sul são responsáveis por 10% do valor adicionado bruto da agropecuária brasileira. A soja, o arroz, o milho e o trigo são as principais culturas agrícolas em área plantada e somadas contribuem com 49% do valor bruto da produção agropecuária do RS, do total de 48,5 bilhões de reais em 2014 (FEIX; LEUSIN JÚNIOR, 2015).

Entretanto, verifica-se que a pujança econômica da agricultura estadual, assim como a brasileira, está alicerçada em modelos de agricultura com elevado potencial de dano social e ambiental. A soja, o milho e o arroz são as culturas agrícolas com maior aplicação de agrotóxicos. O consumo de agrotóxico atingiu a marca de 54 mil toneladas de princípios ativos (IBAMA, 2016), uma média de 6,4 kg de princípio ativo de agrotóxicos por hectare. Na perspectiva populacional, verifica-se o consumo/exposição de 33,7 kg de princípios ativos por habitante da zona rural do estado.

Em função da distribuição espacial das culturas no estado e da simplificação dos sistemas ecológicos de manejo é possível afirmar que, independentemente do sistema de produção monitorado, sempre terá grandes probabilidade de que tanto os alimentos produzidos quanto a água que sai das lavouras e vai para os mananciais aquáticos terão a presença de moléculas de agrotóxicos e/ou de seus subprodutos.

No caso da bacia hidrográfica do Rio Guaporé predomina o sistema de produção de grãos de sequeiro, caracterizado pelo uso intensivo de fertilizantes e de agrotóxicos, principalmente com as monoculturas de soja e de milho. Embora o sistema de manejo utilizado seja o plantio direto, que de fato traz avanços em relação ao sistema de cultivo convencional devido às menores taxas de erosão, o uso de agrotóxicos (para realizar o manejo das plantas de cobertura e o controle das ervas espontâneas) tem se elevado anualmente. Isso é decorrência do uso de praticamente 100% das áreas com cultivares geneticamente modificada de soja e de milho, que foram criadas especialmente para tolerar princípios ativos de agrotóxicos.

Adicionalmente, a fumicultura está concentrada nas áreas mais declivosas da bacia hidrográfica do Rio Guaporé e é desenvolvida sob o sistema de cultivo convencional, com uso intensivo de agrotóxicos em todas as etapas do cultivo. Em geral essas áreas não apresentam práticas conservacionistas do solo que sejam adequadas às condições de clima e relevo e capazes de minimizar o escoamento superficial e a erosão. Assim, a atividade agrícola gera potenciais descargas difusas de agrotóxicos nas águas de superfície da bacia do Rio Guaporé.

De modo que é imperativo, realizar e aprimorar o monitoramento da ocorrência dos resíduos de agrotóxicos nos ecossistemas aquáticos, como mecanismo de avaliar a sustentabilidade das práticas agrícolas, gerar informações que subsidiem os sistemas de gestão política do uso da terra e da preservação da qualidade dos recursos naturais.

## 2. HIPÓTESES

A ausência de sistemas de ordenamento e distribuição do uso das terras, no estado do Rio Grande do Sul, torna os ecossistemas aquáticos susceptíveis à contaminação ambiental. A adoção do plantio direto (PD) poderia reduzir o risco dessa contaminação. Porém, o uso exacerbado de agrotóxicos e o abandono das práticas que controlam de forma eficaz o processo erosivo, potencializam a presença de contaminantes nos ecossistemas aquáticos em níveis superiores aos das áreas sob plantio convencional, fora da aptidão agrícola.

Na detecção de resíduos de agrotóxicos nas águas, o sistema de amostragem tradicional pode não revelar diferenças entre os sistemas de manejo e até mesmo não detectar a contaminação presente. Isso ocorre em função da baixa concentração e alta variabilidade temporal dos agrotóxicos nos ecossistemas aquáticos. Assim, a utilização de dispositivos ou organismos integradores/acumuladores de agrotóxicos constitui alternativa viável e promissora para a detecção desses contaminantes.

O POCIS é um dos amostradores integradores que tem sido utilizado com sucesso em outros países, porém é específico para compostos orgânicos polares, e quase toda sua construção necessita de material importado, o que o torna um dispositivo com capacidade de detecção limitada e caro.

Os biofilmes, por sua vez, são onipresentes, apresentam grupamentos funcionais e sítios polares e apolares que permitem a acumulação e captação de diferentes moléculas. Essas características tornam os biofilmes epilíticos matrizes promissoras em sistemas de monitoramento da ocorrência de agrotóxicos nas águas. Dessa forma, as hipóteses do presente trabalho é que:

- i) As águas rurais do Rio Grande do Sul estão contaminadas por agrotóxicos independentes da época de amostragem e do sistema de uso agrícola;
- ii) Os sistemas de uso e manejo da terra praticados na região Norte e Sul da bacia hidrográfica contribuem de forma diferenciada para a contaminação dos ecossistemas aquáticos por agrotóxicos
- iii) A detecção da contaminação por agrotóxicos nas águas superficiais é dependente do sistema de amostragem utilizado;
- iv) O sistema de amostragem ativa possui baixa eficiência na detecção da contaminação por agrotóxicos.

- v) A utilização do amostrador passivo *Polar Organic Chemical Integrate Sampler* permitirá aumentar a frequência de detecção dos agrotóxicos nas águas nos períodos de mais baixa aplicação
- vi) A adoção dos biofilmes epilíticos como matriz proporcionará a detecção de agrotóxicos com diferentes propriedades físico-químicas em diferentes épocas de amostragem;
- vii) O uso de amostradores integradores/acumuladores são mais efetivos na detecção da ocorrência de agrotóxicos comparativamente ao sistema de amostragem ativa;
- viii) Os biofilmes epilíticos são matrizes com maior capacidade de detecção da contaminação por agrotóxicos comparativamente a amostragem ativa e ao POCIS

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Monitorar a presença de princípios ativos de agrotóxicos nas águas da rede fluvial de uma bacia hidrográfica rural do Estado do Rio Grande do Sul.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Estudar a relação da ocorrência de moléculas de agrotóxicos nas águas superficiais com os usos e manejos agrícolas praticados;
- ii. Relacionar as concentrações das moléculas de agrotóxicos presentes diretamente na água da rede fluvial, captadas pelo Amostrador Integrativo de Compostos Orgânicos Polares, e impregnadas nos biofilmes epilíticos com as características físico-químicas das moléculas, com o uso agrícola e com a;
- iii. Avaliar o desempenho da amostragem ativa e passiva de princípios ativos de agrotóxicos;
- iv. Avaliar o desempenho de amostradores integradores/acumuladores artificiais e naturais;
- v. Validar a utilização de biofilmes epilíticos como matriz para o monitoramento da ocorrência de agrotóxicos em uma condição subtropical.

## 4. REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 USOS DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

A descoberta, em 1939, do efeito do dicloro-difenil-tricloetano (DDT) no controle de artrópodes vetores de doenças (como tifo e malária) e sua utilização nos programas de saúde pública durante a Segunda Guerra Mundial promoveu sua difusão e sua adoção em larga escala na agricultura. Desde então, diversos compostos têm sido sintetizados para fins de uso agrícola no mundo.

Mundialmente tais compostos orgânicos e/ou inorgânicos que são utilizados com o objetivo de causar efeitos adversos sobre os animais nocivos, insetos, plantas, ervas daninhas, bactérias, fungos, para limitar sua dispersão e inibir seu crescimento e sobrevivência, têm sido denominados pesticidas (BOTTONI et al., 2013). Entretanto, na legislação brasileira que dispõe sobre a produção, comercialização e uso de compostos com esses objetivos, eles são denominados agrotóxicos (BRASIL, 1989).

O uso desses compostos no Brasil foi intensificado a partir da década de 1970, durante a difusão da Revolução Verde. Nesse período a política de crédito rural brasileira condicionava sua concessão à destinação de uma cota do recurso para a aquisição de agrotóxicos (OPAS, 1997).

A partir de 2008, o país passou a ser reconhecido como maior consumidor mundial de agrotóxicos, totalizando 674.000 Mg de ingrediente ativos comercializados anualmente. Miranda et al. (2007) ressalta que o uso de agrotóxicos no país é em grande parte sustentado pela política de desenvolvimento agrícola adotada, cujo mote principal é o aumento da produtividade agrícola das culturas de exportação, tais como soja, milho e algodão.

Os dados oficiais da comercialização dos princípios ativos de agrotóxicos no Brasil demonstram que entre os anos 2000 e 2014 no Brasil as vendas de agrotóxicos aumentaram em 160%, atingindo a marca de 508.557 Mg de princípios ativos comercializados (IBGE, 2016). Entretanto, nesse período, o aumento na área plantada foi de 54% (IBGE, 2017) duplicando a média de aplicação de agrotóxicos por área plantada. Outro aspecto a ser analisados é a produção agrícola de grãos que teve aumento de apenas 51% (CONAB, 2017). A variação anual das informações citadas acima pode ser verificada na Figura 1. O estado do Rio Grande do Sul foi o terceiro maior consumidor de pesticida com 33,5 milhões de kg, sendo que 75% correspondem à classe dos herbicidas (IBGE, 2010).

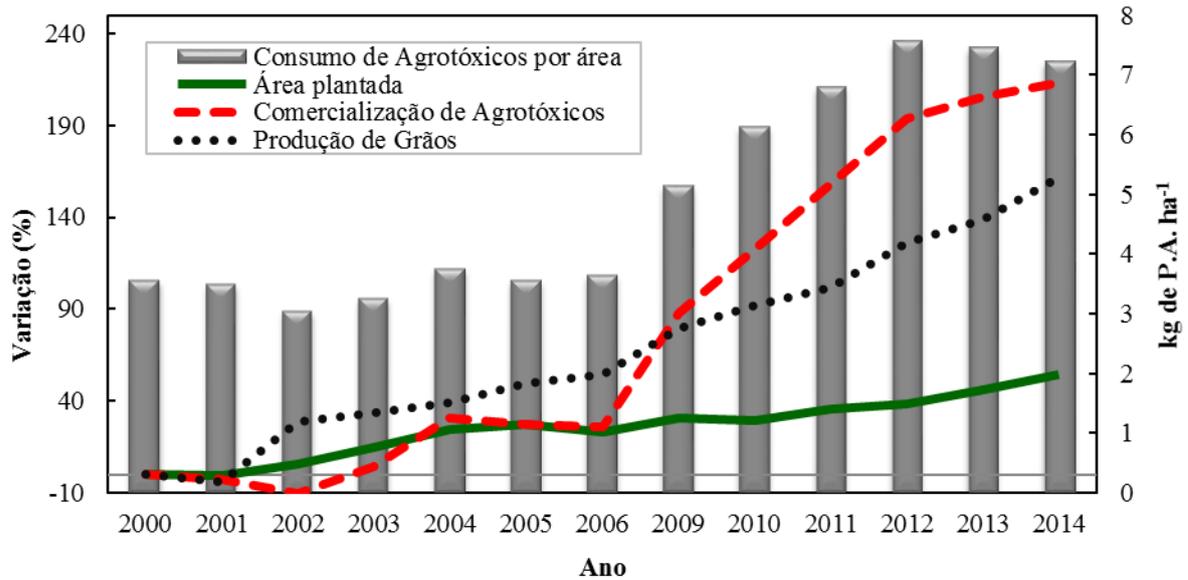


Figura 1. Variação anual normalizada pelo ano de 2000, da área plantada de lavouras temporárias (IGBE, 2017), produção de grãos (CONAB, 2017), comercialização de princípios ativos de agrotóxicos (IBAMA, 2016), o consumo médio de princípios ativos de agrotóxicos por hectare entre os anos de 2000 – 2014 no Brasil.

O aumento no consumo dos agrotóxicos também tem sido relacionado ao aumento da área plantada com soja transgênica, a qual tem no cultivo da variedade tolerante ao glifosato mais de 50% da área cultivada com transgênicos no mundo (APARÍCIO et al., 2013; LONDRES, 2011; MIRANDA et al., 2007). No Brasil, a legalização do cultivo de variedades transgênicas de soja ocorreu no ano de 2005; desde então, passamos de 20% de área cultivada com variedades contrabandeadas para 95% na safra 2013/2014. O cultivo de transgênicos no Brasil é de 37,6 milhões de hectares; destes, 66% correspondem a variedades de soja resistentes a insetos e tolerantes a herbicidas, e 33%, a variedades de milho (GALVÃO, 2013).

#### 4.2 EFEITOS TOXICOLÓGICOS DO USO DE AGROTÓXICOS

Embora o uso de agrotóxicos tenha contribuído para o aumento da produtividade agrícola e no controle de vetores de doenças, estes produtos também provocaram diversos problemas, incluindo acúmulo de resíduos com danos para a vida selvagem, a pesca, os insetos benéficos e até mesmo os seres humanos. O impacto sobre o ambiente natural não é sempre óbvio, pois muitas vezes é gradual (MADHUN E FREED, 1990).

Efeitos toxicológicos tais como: danos crônicos ao fígado; distúrbios endócrinos e reprodutivos; supressão imunológica; diferentes tipos de câncer; inibição de colinesterase;

Mal de Parkinson e doenças de Alzheimer têm sido descritos e atribuídos ao uso de agrotóxicos em diversos trabalhos (ODUKKATHIL e VASUDEVAN, 2013). Os impactos dos agrotóxicos em organismos não alvos, como os microrganismos, plantas, insetos, peixes, aves, mamíferos e humanos foram bem sistematizados por Madhun e Freed (1990).

Ao relacionar os efeitos desses compostos com a capacidade de uma ou mais espécies de desenvolver suas funções nos ecossistemas, pode-se entender melhor os impactos desses compostos no funcionamento e na qualidade dos ecossistemas dos quais todos os seres vivos dependem.

#### 4.3 DINÂMICA DOS AGROTÓXICOS NO AMBIENTE

Os agrotóxicos, quando aplicados no ambiente, independentes da forma de aplicação, cedo ou tarde atingem o solo (LAVORENTI et al., 2003). A sua permanência e/ou degradação na área, e seu transporte para outros compartimentos ou ecossistemas são influenciados principalmente por algumas características físico-químicas tanto dos agrotóxicos quanto dos solos, além das condições climáticas, fisiografia da paisagem e do manejo agrícola (OLIVEIRA JR e REGINATO, 2009).

As principais propriedades físico-químicas das moléculas que influenciam a dinâmica do agrotóxico no ambiente são: solubilidade; coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ); constantes de dissociação ácida ou básica ( $K_a/ K_b$ ); meia-vida; constantes da Lei de Henry ( $K_H$ ); e o coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ).

A solubilidade em água é uma propriedade química específica definida como a quantidade máxima de um composto químico que se dissolve em água pura a uma dada temperatura (SILVA e FAY, 2004). Para os compostos muito solúveis essas quantidades são expressas em  $g L^{-1}$ , enquanto que, para os compostos de muito baixa solubilidade ou insolúveis situam-se entre 0,5 a 1,0  $mg L^{-1}$ . Esta propriedade demonstra a tendência do agrotóxico em ser removido do solo pelo escoamento superficial ou pela água de irrigação, atingindo os corpos d'água, como também sua tendência a precipitar na superfície do solo. Porém, a solubilidade dos compostos químicos é influenciada pela temperatura, pH, força iônica, e pela presença de outros compostos orgânicos, tais como o carbono orgânico dissolvido na solução do solo (PIERZYNSKI et al., 1994).

O coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) é definido como a relação entre a sua concentração na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. É muito comum encontrar uma faixa de 2 a 7  $\log K_{ow}$  nesses

compostos (SILVA e FAY, 2004). Este parâmetro tem sido utilizado para caracterizar a lipofilicidade da molécula, indicando sua capacidade de acumulação em membranas biológicas e em organismos vivos. Considera-se que substâncias com valores de  $\log K_{ow}$  superior a 3 apresentam elevado risco de bioconcentração (BARCELÓ e HENNION, 2003).

As constantes de ionização ácida ou básica ( $K_a$  ou  $K_b$ ) das moléculas que possuem, respectivamente, caráter de ácido fraco ou de base fraca, representam a tendência do agrotóxico a se ionizar. Estas constantes indicam o valor de pH no qual 50% das moléculas se encontram na forma molecular e 50% na forma ionizada (SILVA e FAY, 2004). A maioria dos agrotóxicos, tais como as dinitroanilinas, não é ionizável. Porém, algumas das substâncias agrotóxicas encontram-se permanentemente na forma ionizada (bipiridílios) enquanto que outras são ionizáveis (triazinas e sulfoniluréias). A ionização está relacionada com a existência de grupos funcionais específicos, tais como amina, amida ou hidroxila (caráter básico), fenol, carboxílico, sulfona e fosfônico (caráter ácido), mesmo com a presença do núcleo hidrofóbico (OLIVEIRA JR & REGINATO, 2009). Valores de pH entre 5 e 8 são normalmente encontrados nos solos e nas águas, o que condiciona a predominância de cargas negativas nas superfícies das partículas coloidais. Portanto, os agrotóxicos com  $pK$  entre 5 e 8 com compostos aniônicos tendem a ser lixiviados, enquanto que aqueles com compostos catiônicos tendem a ser fortemente adsorvidos (BARCELÓ e HENNION, 2003).

O tempo requerido para que a metade da concentração inicial de uma molécula seja dissipada ou degradada é expresso em termos de meia-vida ( $T_{1/2}$ ). Esse parâmetro é fortemente dependente do solo, local, clima, atividade microbiana, e demais fatores ambientais (BARCELÓ e HENNION, 2003). Assim, os valores tabelados encontrados na literatura podem estar sub ou superestimados para cada condição específica. Outro fator importante está relacionado com a toxicidade das substâncias resultantes da degradação da molécula original, as quais podem apresentar maior ou menor potencial de impacto ambiental em relação à sua molécula original (PIERZYNSKI et al., 1994).

A constante da Lei de Henry ( $K_H$ ) é o coeficiente de partição que descreve a distribuição de um agrotóxico entre o ar e a água. De forma geral, quanto maior a solubilidade de um agrotóxico, maior sua concentração na solução do solo e, conseqüentemente, menor seu valor de  $K_H$  e seu potencial de volatilização (OLIVEIRA JR e REGINATO, 2009). Essa constante pode ser estimada como a razão entre a pressão de vapor e a solubilidade em água. Agrotóxicos com alta pressão de vapor tendem a particionar-se predominantemente na fase vapor (ar) e têm alto valor de  $K_H$ . Por outro lado, as substâncias agrotóxicas polares

apresentam baixa pressão de vapor e alta solubilidade em água e têm baixos valores de  $K_H$ . Moléculas com valores de  $K_H > 10^{-7}$  são considerados voláteis (MULLER et al., 2007)

A capacidade do agrotóxico de ser adsorvido na matéria orgânica do solo é estabelecida pelo coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ). Compostos com maior coeficiente de adsorção são mais susceptíveis a adsorver-se nas partículas erodidas e serem carregados. Já aquelas com os menores  $K_{oc}$  são mais susceptíveis à infiltração no solo (ULRICH et al., 2013). Moléculas altamente solúveis tendem a apresentar valores de  $K_{oc}$  menores que  $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , podendo ser mais rapidamente biodegradadas no solo e na água. Substâncias com valores de  $K_{oc}$  entre 150 e 500 são consideradas moderadamente móveis, enquanto que se atribui baixa mobilidade no solo àquelas que possuem  $K_{oc}$  acima de 2.000 (BARCELÓ e HENNION, 2003).

#### 4.4 LEGISLAÇÕES SOBRE PRESENÇA DE AGROTÓXICOS

Sob o aspecto legal, o controle da qualidade da água para o abastecimento público é regulamentado pela portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), a qual dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Já a resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005) estabelece parâmetros para o estabelecimento de classes das águas em função de sua qualidade para os usos preponderantes atuais e futuros.

Entretanto, mesmo considerando as especificidades de cada marco legal, é possível verificar incompatibilidades entre valores máximos permitidos (VMPS): um exemplo disso diz respeito aos níveis aceitáveis para o glifosato na água. Pela portaria do Ministério da Saúde a concentração máxima permitida desse composto e de seu principal metabolito, o ácido amino metil fosfônico (AMPA) para que possa ser distribuída para o consumo humano é de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto, pela portaria do CONAMA, a concentração acima de  $65 \mu\text{g L}^{-1}$  desse composto já seria o suficiente para proibir a distribuição da água para consumo humano. Nessa mesma portaria, as águas com concentrações entre 65 e  $280 \mu\text{g L}^{-1}$  de glifosato estariam aptas apenas para irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação associada a atividades em que o contato com a água é esporádico ou acidental e a possibilidade de ingerir água é pequena (como na pesca e na navegação); e dessedentação de animais.

Na Europa, a legislação referente à contaminação da água destinada ao consumo humano (no seu estado original ou após seu tratamento) é regulamentada pela Diretiva nº.

98/83/ECC (CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 1998). Nessa diretiva está estabelecido o teor máximo para a presença de agrotóxicos em  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para a concentração individual, independente da molécula. As exceções são para os casos de aldrin, dieldrin, heptacloro e epóxido de heptacloro, em que o valor é de  $0,030 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que a soma de todos os agrotóxicos detectados e quantificados no processo de controle não pode exceder  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Estes valores foram derivados dos limites de detecção dos equipamentos utilizados na época da 1ª diretiva em (1980), considerando que tais substâncias não ocorrem naturalmente no ambiente.

A portaria 2.914/2011 do MS, que dispõe sobre monitoramento dos agrotóxicos na água de consumo humano no Brasil, contempla apenas 27 ingredientes ativos de um total de 381 que já foram registrados. Entretanto é possível verificar que essa limitação também ocorre em outros sistemas de regulamentação, tais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA-US) e na Organização Mundial de Saúde. Dentre as substâncias que serão estudadas nesta tese, apenas seis compostos possuem VMPS estabelecidos na legislação brasileira, para água destinada ao consumo humano.

Segundo Mário Júnior (2013), outro aspecto que fragiliza a política de monitoramento e controle da poluição por agrotóxicos é decorrente da desconsideração da complexidade dos fatores que influenciam a presença ou ausência dessas substâncias na água, tais como: comportamento no ambiente, tipo de aplicação, quantidade e frequência aplicada, sazonalidade do uso, localização das culturas, tipo de solo, entre outros.

#### 4.5 PRESENÇA DE AGROTÓXICOS NAS ÁGUAS

Nas últimas duas décadas o interesse e a preocupação mundial com a ocorrência de agrotóxicos nos ecossistemas aquáticos têm aumentado como pode ser verificado pelo número de publicações científicas. Diversos trabalhos demonstram que os agrotóxicos e seus produtos de degradação podem alcançar as águas de superfície e de subsuperfície por diferentes rotas, em diferentes circunstâncias, podendo ser agrupadas e caracterizadas como fontes de poluição pontual ou difusa (CARTER, 2000).

As fontes pontuais de agrotóxicos estão relacionadas com descargas pontuais no espaço, de modo intencional ou não, tais como manuseio de pulverizadores, lavagem dos materiais e equipamentos após as aplicações e disposição de embalagens. Dependendo do sistema de esgoto, seja ele do tipo combinado (doméstico e de águas pluviais) ou independente, passando ou não por estações de tratamento das águas residuais, essas

descargas são lançadas diretamente nas águas superficiais ou chegam até elas por extravasamento da capacidade dos sistemas de armazenamento (BUNZEL et al., 2013; GERECKE et al., 2002; CARTER, 2000).

As fontes difusas caracterizam-se por apresentar ampla área de contribuição, proveniente de atividades que depositam poluentes de forma esparsa, tais como a aplicação de agrotóxicos em áreas agrícolas. Em decorrência de diferentes mecanismos de transportes, tais como escoamento superficial e subsuperficial, erosão do solo, deriva na aplicação, volatilização e posterior deposição, como também por fluxo de base, esses poluentes podem ser redistribuídos pelo sistema de drenagem (REICHENBERGER et al., 2007; CARTER, 2000), conforme Figura 2.

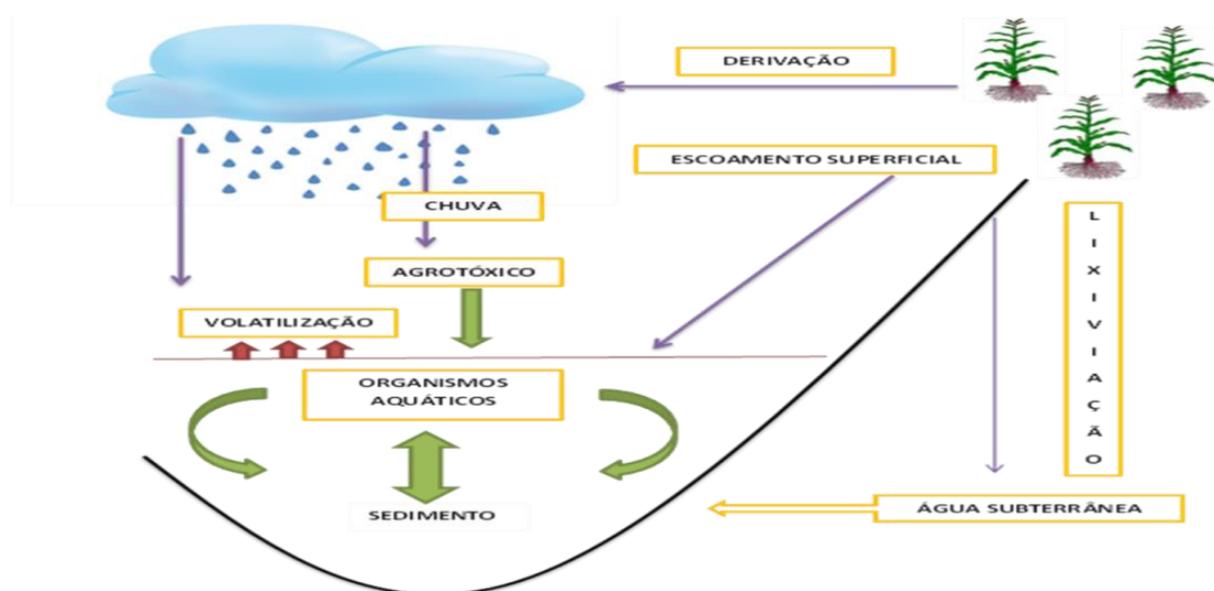


Figura 2. Movimento de agrotóxicos para os sistemas aquáticos de superfície e subsuperfície (adaptado de Nimmo, 1985).

No Brasil, quantidades de endossulfan, alacloro, metolacloro, trifluralina, monocrotofós e profenofós foram encontrados por Laabs et al. (2002) em 87% dos eventos pluviométricos analisados nas proximidades da área de cultivo e a 75 km da área mais próxima de aplicação. As taxas acumuladas de deposição de agrotóxicos no período de estudo variaram de 14 mg m<sup>-2</sup> na região do Pantanal a 423 mg m<sup>-2</sup> na região do Planalto Mato-Grossense.

Entretanto, as maiores perdas de herbicidas das áreas agrícolas para as águas superficiais ocorrem durante as primeiras chuvas após a aplicação, em função do escoamento superficial e do fluxo preferencial em subsuperfície. E durante os eventos, a influência da variabilidade espacial da área pode ser superior às diferenças entre propriedades físico-

químicas dos herbicidas utilizados (LEU et al., 2004). As perdas por escoamento de um grande grupo de agrotóxicos aplicados no solo são em média 2% superiores ao que foi aplicado, com perdas ocasionais de 5%, quando o escoamento ocorre logo após a aplicação (LEONARD, 1990).

Estudando a transferência do glifosato (aplicado no cultivo da soja transgênica) para as águas dos rios tributários do sistema Pergamino-Arrecifes (Argentina), Peruzzo et al. (2008) verificaram que a variação temporal dos níveis de glifosato (0,10 a 0,70 mg L<sup>-1</sup>) dependia diretamente da época de aplicação e da intensidade dos eventos pluviométricos.

Bortoluzzi et al. (2006) avaliando a presença dos agrotóxicos mais utilizados na cultura do fumo (clorpirifós, flumetralina, iprodiona, imidacloprido, atrazina, simazina e clomazona) nas águas superficiais de três microbacias do município de Agudo - RS, não detectaram a presença de clorpirifós, flumetralina, simazina e iprodiona. Por outro lado, detectaram atrazina, imidacloprido e clomazona em pelo menos uma das coletas com valores situados entre 0,19 e 2,18 µg L<sup>-1</sup>. Os autores também destacam o possível efeito da mata ciliar como elemento de retenção dessas substâncias para evitar sua chegada aos corpos d'água.

Em outro trabalho, o mesmo grupo de pesquisa investigou a ocorrência de agrotóxicos utilizados durante o cultivo do tabaco em águas de superfície e de subsuperfície utilizadas para consumo humano em três bacias do Rio Grande do Sul (BORTOLUZZI et al., 2007). Considerando apenas a bacia do rio Cândido Brum, que está inclusa na área da bacia hidrográfica do rio Guaporé, verificou-se a ocorrência de clorpirifós, imidacloprido, atrazina e clomazona nas águas de superfície e subsuperfície. Para clorpirifós e imidacloprido as concentrações encontradas variaram de 0,08–1,89 µg L<sup>-1</sup>, para atrazina, de 0,69–0,82 µg L<sup>-1</sup> e para clomazona, de 2,68–15,69 µg L<sup>-1</sup>.

Diversos estudos realizados no Brasil têm demonstrado a ocorrência de agrotóxicos nas águas superficiais, subterrâneas e das chuvas, em decorrência do uso agrícola (Quadro 1), bem como sua dispersão para áreas não agrícolas, como apontado pelos estudos de Laabs et al. (2002) e Nogueira et al. (2012). Em sua maior parte, estes estudos avaliam a presença dos agrotóxicos que foram ou são utilizados nas culturas do algodão, arroz, cana-de-açúcar, milho, soja e fumo nos estados de São Paulo, Mato Grosso e Rio Grande do Sul. Considerando que o Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos, o monitoramento temporal e espacial da ocorrência destas substâncias deveria ser intensificado, visando aprimorar a legislação que trata da sua concessão de registro e uso, de modo a restringir seu impacto no ambiente e na saúde da população.

Quadro 1. Estudos realizados no Brasil envolvendo avaliação da ocorrência de resíduos de agrotóxicos nas águas (1 - superfície; 2 - subterrânea; 3 - chuva; 4 - fração particulada; 5-água potável).

(Continua)

LOCAL DE ESTUDO	SUBSTÂNCIAS ANALISADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA	INSTITUIÇÃO	REFERÊNCIA
BH do rio Corumbataí - SP	1. Trifluralina; Atrazina <sup>1</sup> ; Simazina <sup>1</sup> ; Clomazona <sup>1</sup> ; Acetocloro; Ametrina <sup>1</sup> ; Isoxaflutol; Pendimetalina. 2. Diurom; Tebutiurum; Hexazinona <sup>1</sup> ; Sulfentrazone. 3. Glifosato <sup>1,4</sup>	USP	Armas et al. (2007)
Estuário Lagunar do Mundaú-Manguaba - AL	Atrazina <sup>4</sup> - “Deetilatrazina; Deisopropilatrazina; Deetildeisopropilatrazina”; Simazina.	UFRJ	Azevedo et al. (2010)
BH do arroio Lino - RS	1. Imidacloprid <sup>1</sup> ; Atrazina <sup>1</sup> ; Simazina <sup>1</sup> ; Clomazona <sup>1</sup> . 2. Clorpirifós <sup>1</sup> ; Flumetralina <sup>1</sup> ; Iprodiona <sup>1</sup>	UFMS	Becker et al. (2009)
BH do arroio Lino - RS	1. Imidacloprid <sup>1</sup> ; Atrazina <sup>1</sup> ; Simazina; Clomazona <sup>1</sup> 2. Clorpirifós; Flumetralina; Iprodiona.	UFMS	Bortoluzzi et al. (2006)
BH do rio Nova Boemia; BH do rio Passo do Meio; BH do rio Cândido Brum - RS.	1. Clorpirifós <sup>1,2</sup> ; Flumetralina; Iprodiona; 2. Imidacloprid <sup>1,2</sup> ; Atrazina <sup>1,2</sup> ; Simazina; Clomazona <sup>1,2</sup> .	UFMS	Bortoluzzi et al. (2007)
RS	Carbofurano <sup>2</sup> ; Clomazona <sup>2</sup> ; 2,4-D <sup>2</sup> ; Tebuconazol <sup>2</sup>	FURGS	Caldas et al. (2009)
Rio Grande - RS	Clomazona <sup>2</sup> ; Carbofuran <sup>2</sup> ; Tebuconazol <sup>2</sup> ; 2,4-D;	FURGS	Caldas et al. (2010)
Primavera do Leste - MT	Lufenurum; Azoxistrobina; Tiametoxam; Teflubenzurom <sup>2</sup> ; Carbofurano <sup>2</sup> ; Diafentiurom; Tiacloprido; Imidacloprido <sup>2</sup> ; Aldicarbe <sup>2</sup> ; Carbendazim <sup>2</sup> ; Diurom <sup>2</sup> ; Acetamiprido <sup>2</sup> ; Metomil <sup>2</sup> ; Triflumuron.	UNESP/UFMT	Carbo et al. (2008)
Rio Grande - RS	Clomazona <sup>1,5</sup> ; Tebuconazol <sup>1,5</sup> ; Diurom <sup>1,5</sup> ; Irgarol <sup>1,5</sup> ; Atrazina <sup>1,5</sup> ; Simazina <sup>1,5</sup> ; Metsulfuron-Metilico <sup>1,5</sup> ; Quincloraque <sup>1,5</sup> ; 2,4-D <sup>1,5</sup> ; Pirazosulfuron-Etil <sup>1,5</sup> ; Bentazona <sup>1,5</sup> ; Pronanil <sup>1,5</sup> (3,4-DCA <sup>1,5</sup> ); Carbofurano <sup>1,5</sup> (Carbofurano-3-Hidroxi <sup>1,5</sup> ); Imazetapir <sup>1,5</sup> ; Imazapique <sup>1,5</sup> ; Fipronil <sup>1,5</sup> ; Bispiribaque-Sódico <sup>1,5</sup> ; Penoxsulam <sup>1,5</sup> .	FURGS	Demoliner et al. (2010)
Primavera do Leste - MT	Simazina <sup>1,2</sup> ; Metribuzim <sup>1,2</sup> ; Metolaclo <sup>2</sup> ; Trifluralina <sup>2</sup> ; Atrazina <sup>2</sup> “Deisopropilatrazina; Deetilatrazina <sup>2</sup> ”	UNESP/ UFMT/UFS/UNI VAG	Dores et al. (2006)
BH do Rio Maringá - PR	Glifosato <sup>1</sup>	UEM	Feire et al. (2012)

Quadro 1. Estudos realizados no Brasil envolvendo avaliação da ocorrência de resíduos de agrotóxicos nas águas (1 - superfície; 2 - subterrânea; 3 - chuva; 4 - fração particulada; 5 - água potável).

(Continua)

LOCAL DE ESTUDO	SUBSTÂNCIAS ANALISADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA	INSTITUIÇÃO	REFERÊNCIA
Guaíra - SP	Trifluralina; Alfa-Endosulfan; Beta-Endosulfan <sup>1</sup> ; Endosulfan Sulfato <sup>1</sup> ; Lambda-Cialotrina <sup>1</sup> ; Diclofenol; "4,4 Diclorobenzofenona" <sup>1</sup> ; Captan <sup>1</sup> ; Parationa-metflica; Clorotalonil <sup>1</sup> ; Clorpirifós.	EMBRAPA	Filizola et al. (2002)
Rio Piratini e Rio São Gonçalo - RS	Quincloraque <sup>1</sup> ; Carbofurano <sup>1</sup> ; Clomazona <sup>1</sup> ; Fipronil <sup>1</sup> ; Beta-ciflutrina	UFMS/ UFPel	Grützmacher et al. (2008)
Região do Pantanal - MT	Acifluorfema; Alacloro <sup>1, 2</sup> ; Ametrina <sup>1, 2, 6</sup> ; Atrazina <sup>1, 2</sup> ; Carbaril; Clorimurom-Etílico; Clorotalonil <sup>1, 2</sup> ; Clorpirifós <sup>2</sup> ; Cianazina; Beta-Ciflutrina; Lambda-Cialotrina; Cipermetrina <sup>2</sup> ; 2,4-D; P,P'-DDE <sup>6</sup> ; P,P'-DDT <sup>6</sup> ; Deltametrina; Deetilatrizona <sup>1, 2, 6</sup> ; Dimetoato; Ditalimfos; Diurom; Alfa-Endosulfan <sup>1, 2</sup> ; Beta-Endosulfan <sup>1, 2, 6</sup> ; Sulfato De Endosulfan <sup>1, 2, 6</sup> ; Fenitrotiona; Glifosato; HCH-Alfa; Heptacloro; Lindane; Malation <sup>1, 2</sup> ; Metomil; Parationa-Metflica; Metolacloro <sup>1, 2</sup> ; Metribuzim <sup>1</sup> ; Monocrotofos <sup>1, 2</sup> ; Dicloreto de Paraquate; Parationa; Permetrina (Cis, Trans) <sup>2</sup> ; Profenofos <sup>1, 2</sup> ; Quintozeno; Simazina <sup>1, 2, 6</sup> ; Tebuconazol <sup>1, 2</sup> ; Teflubenzurom; Terbutilazina; Triazofos <sup>2, 6</sup> ; Trifluralina <sup>1, 2</sup> ;	UFMT	Laabs et al. (2002)
BH do Rio Espirado - SP	Atrazina; Simazina; Ametrina <sup>1</sup>	USP/ EMBRAPA/ URP	Lanchote et al. (2000)
BH do Rio Vacacaí e BH do Rio Vacacaí-Mirim - RS	Clomazona <sup>1</sup> ; Propanil <sup>1</sup> ; Quincloraque <sup>1</sup>	UFMS	Marchesan et al. (2007)
BH do Rio Vacacaí e BH do Rio Vacacaí-Mirim - RS	Clomazona <sup>1</sup> ; Quincloraque <sup>1</sup> ; 2,4-D <sup>1</sup> ; Imazetapir <sup>1</sup> ; Carbofurano <sup>1</sup> ; Propanil <sup>1</sup> ; Bentazona <sup>1</sup> . Fipronil <sup>1</sup> ;	UFMS	Marchesan et al. (2010)
Santa Maria - RS	Clomazona <sup>1</sup> ; Tiametoxam <sup>1</sup> ; Imidacloprido <sup>1</sup> ; Trifloxistrobina <sup>1</sup> ; Propiconazol <sup>1</sup> .	UFMS/ UFPel	Martini et al. (2012)
Lucas do Rio Verde e Campo Verde - MT	Atrazina <sup>1, 2, 3</sup> ; Cipermetrina <sup>3</sup> ; Clorpirifós <sup>1, 2, 3</sup> ; Deetilatrizona <sup>2, 3</sup> ; Deltametrina; Diisopropilatrizona; Alfa-Endosulfan <sup>1, 2, 3</sup> ; Beta-Endosulfan <sup>1, 2, 3</sup> ; Sulfato de Endosulfan <sup>1, 3</sup> ; Flutriafol <sup>1, 2, 3</sup> ; Malation <sup>1, 3</sup> ; Metilparationa <sup>3</sup> ; Metolacloro <sup>1, 2, 3</sup> ; Monocrotofos <sup>3</sup> ; Permetrina <sup>1, 2, 3</sup> ; Trifluralina.	UFMT/ UFAL	Moreira et al. (2012)
BH do Arroio Lino - RS	Imidacloprid <sup>1, 2</sup> ; Atrazina <sup>1, 2</sup> ; Simazina <sup>1, 2</sup> ; Clomazona <sup>1, 2</sup> ; Clorpirifós <sup>1</sup> ; Flumetralina <sup>1</sup> ; Iprodiona <sup>1</sup>	UDESC/UFMS	Sequinatto et al., 2013

Quadro 1. Estudos realizados no Brasil envolvendo avaliação da ocorrência de resíduos de agrotóxicos nas águas (1 - superfície; 2 - subterrânea; 3 - chuva; 4 - fração particulada; 5 - água potável).

(Conclusão)

LOCAL DE ESTUDO	SUBSTÂNCIAS ANALISADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA	INSTITUIÇÃO	REFERÊNCIA
Rio Grande do Sul	2,4-DDD <sup>1, 5,7</sup> ; 3,4 DCBTF <sup>1, 5</sup> ; Alacloro <sup>1,5</sup> ; Aldrin <sup>1,5</sup> ; Atrazina <sup>1, 5</sup> ; Azoxistrobina <sup>1, 5,7</sup> ; Bromo <sup>1,5</sup> ; Lambda-Cialotrina <sup>1,5</sup> ; Ciflutrina (Alpha + Beta) <sup>1,5</sup> ; Cipermetrina <sup>1,5</sup> ; Clorpirifós-Metílico <sup>1,5</sup> ; Clorprofam <sup>1,5</sup> ; Kresoxim-Metílico <sup>1,5</sup> ; DCPI + Diurom <sup>1,5</sup> ; DDT <sup>1,5</sup> ; DDVP + Triclororfon <sup>1,5</sup> ; Deltametrina <sup>1,5</sup> ; Diclorofluanida <sup>1,5</sup> ; Dicofol <sup>1,5</sup> ; Dieldrin <sup>1,5</sup> ; Dinitro <sup>1,5</sup> ; Alfa-Endosulfam <sup>1,5</sup> ; Beta-Endosulfam <sup>1,5</sup> ; Sulfato de Endosulfam <sup>1,5</sup> ; Endrin <sup>1,5</sup> ; Epoxiconazole <sup>1,5</sup> ; Esfenvalerate <sup>1,5</sup> ; Etiona <sup>1,5</sup> ; Fenarimol <sup>1,5</sup> ; Fenitrotiona <sup>1,5</sup> ; Fentiona <sup>1,5</sup> ; Fenvalerate <sup>1,5</sup> ; Fipronil <sup>1,5</sup> ; HCH-Delta <sup>1,5</sup> ; HCH-Alpha <sup>1,5</sup> ; HCH-Beta <sup>1,5</sup> ; Heptacloro <sup>1,5</sup> ; Hexaclorobenzeno <sup>1,5</sup> ; Ketone <sup>1,5</sup> ; Lindane <sup>1,5</sup> ; Metalaxil <sup>1,5</sup> ; Miclobutanil <sup>1,5</sup> ; Mirex <sup>1,5</sup> ; Monocrotophos <sup>1,5</sup> ; Mononitro <sup>1,5</sup> ; Oxirane <sup>1,5</sup> ; Parationa-Etil <sup>1,5</sup> ; PCBTF <sup>1,5</sup> ; Pendimetalina <sup>1,5</sup> ; Permetrina <sup>1,5</sup> ; Pirimicarbe <sup>1,5</sup> ; Pirimifós-Metílico <sup>1,5</sup> ; Procimidona <sup>1,5</sup> ; Propiconazol <sup>1,5</sup> ; Simazina <sup>1,5</sup> ; Tebuconazol <sup>1,5</sup> ; Tetradifon <sup>1,5</sup> ; Triadimenol <sup>1,5</sup> ; Trifloxistrobina <sup>1,5</sup> ; Trifluralina <sup>1,5</sup> 3,4-Dicloroaniline <sup>1</sup> ; Clorotalonil <sup>1</sup> ; Malation <sup>1</sup> ; Metidation <sup>1</sup> ; Pirazofós <sup>1</sup> ; Propanil <sup>1</sup> ; 1,2-Diclorobenzeno <sup>5</sup>	UFSM	Martins et al. (2013)
Lucas do Rio Verde e Campo Verde - MT	Atrazina <sup>1, 2,3</sup> - Dietilatrazina <sup>1, 2</sup> ; Deisopropilatrazina <sup>3</sup> ; Clorpirifós <sup>1, 2</sup> ; Alfa-Endosulfam <sup>1, 2,3</sup> ; Beta-Endosulfam <sup>1,2,3</sup> ; Sulfato de Endosulfam <sup>1,3</sup> ; Flutriafol <sup>1,2,3</sup> ; Malation <sup>1,3</sup> ; Metolacloro <sup>1,2,3</sup> ; Parationa-metflica <sup>1,3</sup>	UFMT/UNIARA	Nogueira et al. (2012)
BH do Rio Vacacaí e BH do Rio Vacacaí-Mirim - RS	Clomazona <sup>1</sup> ; Quincloraque <sup>1</sup> ; Bentazona <sup>1</sup> ; 2,4-D <sup>1</sup> ; Propanil <sup>1</sup>	UFSM/ FURG	Primel et al. (2005)
Fronteira Oeste; Campanha; Sul; Planície Costeira interna e externa a Lagoa dos Patos; Depressão Central – RS; Região Sul – SC.	Clomazona <sup>1</sup> ; Quincloraque <sup>1</sup> ; Penoxsulam <sup>1</sup> ; Imazetapir <sup>1</sup> ; Imazapic <sup>1</sup> ; Carbofurano <sup>1</sup> ; 3-Hydroxy-Carbofurano <sup>1</sup> ; Fipronil <sup>1</sup> ; Tebuconazol <sup>1</sup> .	UFSM/ UFPe/ Epagri	Silva et al. (2009)
Dourados - MS	1. 2,4-D <sup>2, 5</sup> ; 2,4-Dcf 2. Atrazina; Desisopropilatrazina; Deetilatrazina; Trifluralina; Parationa-Metflica.	UNESP/ UFGD/ UFMS/ IFSP/ UNIARA	Lopes et al. (2011)

#### 4.6 ESTRATÉGIAS DE AMOSTRAGEM PARA AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE AGROTÓXICO NO MEIO AQUÁTICO

O monitoramento do impacto dos diferentes usos da terra no ecossistema aquático e na qualidade da água tem sido desenvolvido principalmente por duas abordagens: monitoramento da condição física do habitat (química da água, hidrologia e qualidade dos sedimentos) e por meio do monitoramento dos componentes significativos da diversidade ecológica, tais como peixes e macro invertebrados (LEAR e LEWIS, 2009).

Uma das principais limitações relacionada ao monitoramento da condição física do habitat está relacionada a representatividade temporal da amostragem realizada, especialmente em bacias hidrográficas. A transferência dos agrotóxicos dos ecossistemas terrestres para o aquático acontece, em grande parte, via escoamento superficial. As moléculas são carregadas em suspensão e/ou adsorvidas aos coloides. Entretanto, a morfologia da paisagem, a distribuição das fontes de contaminação e as plantas de cobertura, assim como a natureza dos eventos pluviométricos são elementos que determinam a capacidade de transporte e o tempo de alcançar os recursos hídricos. De modo que, em bacias hidrográficas além dos fatores ambientais que interferem na dinâmica existe a heterogeneidade da gestão das terras.

A complexidade desse sistema hidrossedimentológico da vertente aos corpos hídricos, promove de modo diferenciado o aporte dos agrotóxicos às águas superficiais. Conseqüentemente, é possível que haja ao longo de um evento ou inter-eventos pluviométricos plumas de maior ou menor intensidade e concentração dos poluentes. Assim, no momento da amostragem ativa das águas superficiais não é possível saber qual estágio da contaminação está representado. Outro fator está relacionado à diversidade físico-química dos agrotóxicos, para entender quais matrizes (água e/ou sedimentos) devem ser amostradas.

Na perspectiva de melhorar a variabilidade espacial decorrente da amostragem tradicional, tem-se a amostragem passiva. A amostragem passiva consiste na exposição de um dispositivo que contém uma fase receptora, com capacidade reconhecida na adsorção de uma determinada classe química de poluente, por períodos prolongados. Esta técnica é menos sensível às variações ambientais da concentração de poluentes orgânicos, proporcionando assim informações mais adequadas para o monitoramento em longo prazo de contaminantes em um compartimento ambiental.

Para resolver esses problemas, Petty et al. (2002) desenvolveram e patentearam um dispositivo de amostragem passiva integradora (Polar Organic Chemical Integrative Sampler-

POCIS). Esse dispositivo inclui um invólucro de membrana microporosa hidrofílica formada por um tubo ou membranas. Um meio de sequestro misto, que interage com compostos orgânicos polares dissolvidos. Os meios de sequestro consistem numa mistura trifásica de uma resina de poliestireno-divinilbenzeno hiper-reticulada, e um adsorvente carbonado disperso num copolímero de estireno-divinilbenzeno de exclusão de tamanho.

Entre os anos de 2004 e 2011 mais de 300 compostos individuais já foram detectados em POCIS, sendo 103 princípios ativos de agrotóxicos, entre os quais a atrazina e a simazina foram os mais recorrentes (HARMAN et al., 2012).

No Quadro 2 estão apresentadas as informações de 28 publicações referentes aos corpos hídricos, aos usos da terra, a área de captação, ao país e faixa de concentração detectada de ao menos um dos princípios ativos que estão sendo analisados nesta tese, utilizando a mesma configuração de POCIS. Nessa tabela verifica-se que o monitoramento da ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais empregando POCIS está concentrado em regiões de clima temperado (Canadá, Espanha, EUA, França, Grécia, Portugal, República Theca) e em Singapura. A atrazina, a simazina e a deetilatraxina foram os princípios ativos mais avaliados nesses trabalhos.

No entanto, vertente relacionada a amostragem integradora é a utilização de organismos vivos. Lear e Lewis (2009) destacam que a abundância de diferentes organismos em uma comunidade é o resultado de uma resposta cumulativa às condições anteriores. Portanto, o uso de indicadores biológicos proporciona um aspecto temporal mais amplo do que as técnicas químicas e o monitoramento hidrológico tradicional, os quais exigem amostragem mais frequente para caracterizar as tendências dos parâmetros de qualidade da água.

Os primeiros organismos a interagir com as substâncias dissolvidas (nutrientes, matéria orgânica e substâncias tóxicas) em rios e riachos são os biofilmes e, portanto, estes podem ser afetados e utilizados para detectar os primeiros efeitos destas perturbações (SABATER et al., 2007).

Quadro 2. Estudos com ocorrência de agrotóxicos em POCIS usando OASIS HLB expostos em águas superficiais.

(Continua)

Agrotóxico	Água Superficial	Uso <sup>a</sup>	Área (km <sup>2</sup> )	País	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
2,4-D	Strymonas	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	17152	Grécia	ND <sup>d</sup> – 7,1.10 <sup>-3b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	Canyon Creek, Hogans Slough, City-County Drain e Alkali Creek	Mi	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Mulder e Schmidt (2011)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> – 2,640	Van Metre et al. (2016)
Atrazina	Rio South Nation	Mi e So	3915	Canadá	2,95.10 <sup>-4</sup> - 27,5	Dalton et al. (2014)
	Ambiente Marinho	-	---	Espanha	~0,7 - 3,6	Martinez Bueno et al. (2009)
	Perry County, Missouri	Mi	---	EUA	TWA <sup>e</sup>	Fox et al. (2010)
	Rio Morcille e Ruiné	Mi, Tr, Gi e Uv	---	França	TWA <sup>e</sup>	Fauvelle et al. (2010);
	Rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Lissalde et al. (2011)
	Ruiné and Morcille	Mi e Uv	---	França	~20	Lissalde et al. (2014)
	Rio Charente e Rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Mazzella et al. (2010)
	Rio Charente	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Miège et al. (2012)
	Gulf of Lion and Ruiné Bay	-	---	França	ND <sup>d</sup> – 3,1.10 <sup>-2</sup>	Munaron et al. (2012)
	rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Pesce et al. (2011)
	River Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Auvézère e Arnac	Mi, Tr e Gi	900	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2015)
Rios Sousson, Gèze, Gers e Hay	Mi, Tr, Gi e Ca	---	França	TWA <sup>e</sup>	Roubeix et al. (2010)	

a.Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So – Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva, Ar – Arroz, Gi – Girassol, Ca – Canola, Ho – Horticultura, Fr – Fruticultura; b. média a média + desvio padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. não detectado; e. média ponderada por tempo de exposição..

Quadro 2. Estudos com ocorrência de agrotóxicos em POCIS usando OASIS HLB expostos em águas superficiais.

(Continuação)

Agrotóxico	Água Superficial	Uso	Área (km <sup>2</sup> )	País	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
Atrazina	Gave de Pau	Mi	2600	França	TWA <sup>e</sup>	Vecraene-Earmail et al. (2010)
	Strymonas	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	17152	Grécia	ND <sup>d</sup> – 18,9.10 <sup>-3b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
	Lago Amvrakia	Ho e Ol	121	Grécia	ND <sup>d</sup>	Thomatou et al. (2011)
	Rio Arade	Fr e Ar	987	Portugal	TWA <sup>e</sup>	Gonzalez Rey et al. (2015)
	Rios Svatka and Svitava	-	---	República Theca	TWA <sup>e</sup>	Cernock et al. (2011)
	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	Lagos e Rio de Manguezal	-	---	Singapura	TWA <sup>e</sup>	Bayen et al. (2014)
	Lagos e Rio de Manguezal	-	---	Singapura	TWA <sup>e</sup>	Bayen et al. (2016)
	rio Elkhorn	Mi e So	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Knight et al. (2013)
	Hogans Slough, City-County Drain e Alkali Creek	Mi	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Mulder e Schmidt (2011)
	Rio Missouri	-	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Petty et al. (2004)
	Rios Elkhorn, Platte, Niobrara e Dismal	Mi e So	---	USA	5,5.10 <sup>-2</sup> – 9,9	Sellin et al. (2009)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> – 55,8	Van Metre et al. (2016)
Carbendazim	River Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Auvézère e Arnac	Mi, Tr e Gi	900	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2015)
	Rio Arade	Fr e Ar	987	Portugal	TWA <sup>e</sup>	Gonzalez Rey et al. (2015)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> – 7,930	Van Metre et al. (2016)

a.Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So – Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva, Ar – Arroz, Gi – Girassol, Ca – Canola, Ho – Horticultura, Fr – Fruticultura; b. média a média + desvio padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. não detectado; e. média ponderada por tempo de exposição.

Quadro 2. Estudos com ocorrência de agrotóxicos em POCIS usando OASIS HLB expostos em águas superficiais.

(Continua)

Agrotóxico	Água Superficial	Uso	Área (km <sup>2</sup> )	País	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
Clorotoluram	Gulf of Lion and Ruiné Bay	-	---	França	ND <sup>d</sup> – 2.10 <sup>-3</sup>	Munaron et al. (2012)
	River Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Rio Arade	Fr e Ar	987	Portugal	TWA <sup>e</sup>	Gonzalez Rey et al. (2015)
	Rios Svratka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
Clorpirifós	Strymonas	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	17152	Grécia	ND <sup>d</sup> – 1,6.10 <sup>-4b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
	Rios Elkkhorn, Platte, Niobrara e Dismal	Mi e So	---	USA	ND <sup>d</sup>	Sellin et al. (2009)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> – 1,05.10 <sup>-3</sup>	Van Metre et al. (2016)
	rio Ardières	Uv	---	França	ND <sup>d</sup>	Assoumani et al. (2013)
	Lago Amvrakia	Ho e Ol	121	Grécia	ND <sup>d</sup>	Thomatou et al. (2011)
Deetilatrazina	Perry County, Missouri	Mi	---	EUA	TWA <sup>e</sup>	Fox et al. (2010)
	Rio Morcille e Ruiné	Mi, Tr, Gi e Uv	---	França	TWA <sup>e</sup>	Fauvelle et al. (2010)
	rio Morcille	Uv	---	França	TWA <sup>e</sup>	Kim Tiam et al. (2014)
	Rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Lissalde et al. (2011)
	Ruiné and Morcille	Mi e Uv	---	França	~220-240	Lissalde et al. (2014)
	Rio Charente e Rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Mazzella et al. (2010)
	Rio Charente	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Miège et al. (2012)
	Gulf of Lion and Ruiné Bay	-	---	França	ND <sup>d</sup> – 4,4.10 <sup>-2</sup>	Munaron et al. (2012)
	Rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Pesce et al. (2011)

a. Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So – Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva, Ar – Arroz, Gi – Girassol, Ca – Canola, Ho – Horticultura, Fr – Fruticultura; b. média a média + desvio padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. não detectado; e. média ponderada por tempo de exposição.

Quadro 2. Estudos com ocorrência de agrotóxicos em POCIS usando OASIS HLB expostos em águas superficiais.

(Continua)

Agrotóxico	Água Superficial	Uso	Área (km <sup>2</sup> )	País	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
Deetilatrazina	Rio Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Auvézère Arnac	e Mi, Tr e Gi	900	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2015)
	Rios Save, Sousson, Gèze, Gers e Hay Gave de Pau	Mi, Tr, Gi e Ca	---	França	TWA <sup>e</sup>	Roubeix et al. (2010)
		Mi	2600	França	TWA <sup>e</sup>	Vecraene-Earmail et al. (2010)
	Lago Amvrakia	Ho e Ol	121	Grécia	ND <sup>d</sup>	Thomatou et al. (2011)
	Rio Arade	Fr e Ar	987	Portugal	TWA <sup>e</sup>	Gonzalez Rey et al. (2015)
	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	Rio Elkhorn	Mi e So	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Knight et al. (2013)
Rios Elkkhorn, Platte, Niobrara e Dismal	Mi e So	---	USA	ND <sup>d</sup> - 1,78	Sellin et al. (2009)	
100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	1,45.10 <sup>-2</sup> - 8,040	Van Metre et al. (2016)	
Dicamba	Strymonas	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	17152	Grécia	ND <sup>d</sup> - 5,35.10 <sup>-3b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 1,65.10 <sup>-1</sup>	Van Metre et al. (2016)
Epoxiconazol	Rio Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Auvézère Arnac	e Mi, Tr e Gi	900	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2015)
Imidacloprido	Rio Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Auvézère Arnac	e Mi, Tr e Gi	900	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2015)
	Rio Arade	Fr e Ar	987	Portugal	TWA <sup>e</sup>	Gonzalez Rey et al. (2015)

a.Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So – Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva, Ar – Arroz, Gi – Girassol, Ca – Canola, Ho – Horticultura, Fr – Fruticultura; b. média a média + desvio padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. não detectado; e. média ponderada por tempo de exposição.

Quadro 2. Estudos com ocorrência de agrotóxicos em POCIS usando OASIS HLB expostos em águas superficiais.

(Continua)

Agrotóxico	Água Superficial	Uso	Área (km <sup>2</sup> )	País	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
Imidacloprido	Hogans Slough, City-County Drain e Alkali Creek	Mi	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Mulder e Schmidt (2011)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 14,280	Van Metre et al. (2016)
Isoproturom	Rio Charente	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Miège et al.(2012)
	Gulf of Lion and Ruiné Bay	-	---	França	ND <sup>d</sup> - 7.10 <sup>-3</sup>	Munaron et al. (2012)
	Rio Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Auvézère e Arnac	Mi, Tr e Gi	900	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2015)
	Rio Arade	Fr e Ar	987	Portugal	TWA <sup>e</sup>	Gonzalez Rey et al. (2015)
	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
MCPA	Hogans Slough, City-County Drain e Alkali Creek	Mi	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Mulder e Schmidt (2011)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 2,10.10 <sup>-1</sup>	Van Metre et al. (2016)
Metconazol	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 4,85.10 <sup>-1</sup>	Van Metre et al. (2016)
Nicosulfuro m	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 4,2.10 <sup>-4</sup>	Van Metre et al. (2016)
Prosulfurom	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 4,25.10 <sup>-2</sup>	Van Metre et al. (2016)
Simazina	Ambiente Marinho	-	---	Espanha	~0,6 - 2,8	Martinez Bueno et al. (2009)
	Rio Ardieres	Uv	---	França	TWA <sup>e</sup>	Assoumani et al. (2013)
	Rio Morcille e Ruiné	Mi, Tr, Gi e Uv	---	França	TWA <sup>e</sup>	Fauvelle et al. (2010);

a. Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So – Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva , Ar – Arroz, Gi – Girassol, Ca – Canola, Ho – Horticultura, Fr – Fruticultura; b. média a média + desvio padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. não detectado; e. média ponderada por tempo de exposição.

Quadro 2. Estudos com ocorrência de agrotóxicos em POCIS usando OASIS HLB expostos em águas superficiais.

(Continua)

Agrotóxico	Água Superficial	Uso	Área (km <sup>2</sup> )	País	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
Simazina	rio Morcille	Uv	---	França	TWA <sup>e</sup>	Kim Tiam et al.(2014)
	Rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Lissalde et al. (2011)
	Ruiné and Morcille	Mi e Uv	---	França	~40	Lissalde et al. (2014)
	Rio Charente e Rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Mazzella et al. (2010)
	Rio Charente	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Miège et al.(2012)
	Gulf of Lion and Ruiné Bay	-	---	França	ND <sup>d</sup> - 1,6.10 <sup>-2</sup>	Munaron et al. (2012)
	rio Ruiné	-	---	França	TWA <sup>e</sup>	Pesce et al. (2011)
	Rio Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Auvézère e Arnac	Mi, Tr e Gi	900	França	TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2015)
	Gave de Pau	Mi	2600	França	TWA <sup>e</sup>	Vecraene-Earmail et al. (2010)
	Strymonas	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	17152	Grécia	ND <sup>d</sup> - 3,4.10 <sup>-4b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
	Lago Amvrakia	Ho e Ol	121	Grécia	ND <sup>d</sup>	Thomatou et al. (2011)
	Rio Arade	Fr e Ar	987	Portugal	TWA <sup>e</sup>	Gonzalez Rey et al. (2015)
	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	rio Elkhorn	Mi e So	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Knight et al. (2013)
	City-County Drain	Mi	---	USA	TWA <sup>e</sup>	Mulder e Schmidt (2011)
	Rios Elkhorn, Platte, Niobrara e Dismal	Mi e So	---	USA	ND <sup>d</sup> - 5,5.10 <sup>-2</sup>	Sellin et al. (2009)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 5,845	Van Metre et al. (2016)

a.Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So - Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva, Ar - Arroz, Gi - Girassol, Ca - Canola, Ho - Horticultura, Fr - Fruticultura; b. média a média + desvio

padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. não detectado; e. média ponderada por tempo de exposição.

Quadro 2. Estudos com ocorrência de agrotóxicos em POCIS usando OASIS HLB expostos em águas superficiais.

(Conclusão)

Agrotóxico	Água Superficial	Uso	Área (km <sup>2</sup> )	País	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	Referência
Tebuconazol	Rio Morcille	Uv	---	França	TWA <sup>e</sup>	Kim Tiam et al.(2014)
	Rio Trec	Mi, Tr, Gi e Ca	200		TWA <sup>e</sup>	Poulier et al. (2014)
	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	100 rios da região do Meio Oeste	Mi e So	Macro-região	USA	ND <sup>d</sup> - 2,675	Van Metre et al. (2016)
Tifensulfuro m -metil	Rios Svatka, Svitava, Bobrava	-	---	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)

a.Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So – Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva , Ar – Arroz, Gi – Girassol, Ca – Canola, Ho – Horticultura, Fr – Fruticultura; b. média a média + desvio padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. Não detectado; e. concentração ponderada no tempo.

Os biofilmes são estruturas biológicas formadas por bactérias, algas, fungos e microfauna que estão em estreito contato físico, embebidos numa matriz de mucopolissacarídeos (SABATER et al. 2007; MONTUELLE et al. 2010). Sua principal característica é a heterogeneidade, possibilitando seu estabelecimento em diversas superfícies sob condições variadas, sendo onipresentes em sistemas naturais (FLEMMING, 1995). Por integrar procariontes e eucariontes atuando no catabolismo e anabolismo, estes organismos sustentam o funcionamento do ecossistema (SABATER et al., 2007).

A composição aproximada de um biofilme foi esquematizada por Flemming (1995) em cinco regiões: (i) **substâncias poliméricas extracelulares** (EPS) compostas por grupos catiônicos em açúcares aminados e proteínas; grupos aniônicos em ácidos urânicos e de proteínas; grupos apolares de proteínas (tais como aminoácidos aromáticos); grupos com um elevado potencial de pontes de hidrogênio (tais como os polissacarídeos); (ii) **membrana externa e lipopolissacarídica** das células gram-negativas com sua membrana lipídica e ácidos lipoteicóicos em células de bactérias Gram-positivas; (iii) **parede celular** constituída por N-acetil-glucosamina e ácido N-acetilmurâmico, com sítios catiônicos e aniônicos; (iv) **membrana citoplasmática**, oferecendo uma área lipofílica; (v) **citoplasma**, uma fase aquosa separada da água circundante (Figura 3).

As substâncias poliméricas extracelulares atuam como uma barreira, protegendo a comunidade ou população do biofilme de predadores e de toxinas químicas (biocidas e antibióticos) e atuam como sítios de adsorção de moléculas (MCDUGALD et al., 2012).

Os biofilmes tem sido objeto de estudos há alguns anos pela comunidade científica europeia (FLEMMING, 1995; FUCHS et al., 1996; SABATER et al., 2002) para avaliar a qualidade ambiental de ecossistemas aquáticos. Estudos recentes de mostram o impacto da contaminação ambiental por metais pesados (FUCHS et al., 1996; DUONG et al., 2008; ANCIÓN et al., 2014), fármacos (LAURENT, 2013), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (FROEHNER et al., 2012) e agrotóxicos (TLILI et al., 2008; DORIGO et al., 2010; RICART et al., 2010; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2012; PROIA et al., 2013), em decorrência da disposição de resíduos urbanos, atividades industriais e agropecuárias.

Entretanto, a maioria desses estudos tinha como objetivo monitorar os efeitos da poluição sobre a comunidade (por exemplo, a biomassa, a diversidade, a presença ou ausência de espécies), e/ou monitorar os efeitos dos poluentes sobre os processos bioquímicos ou fisiológicos dos organismos (por exemplo, a assimilação fotossintética ou a respiração da comunidade).

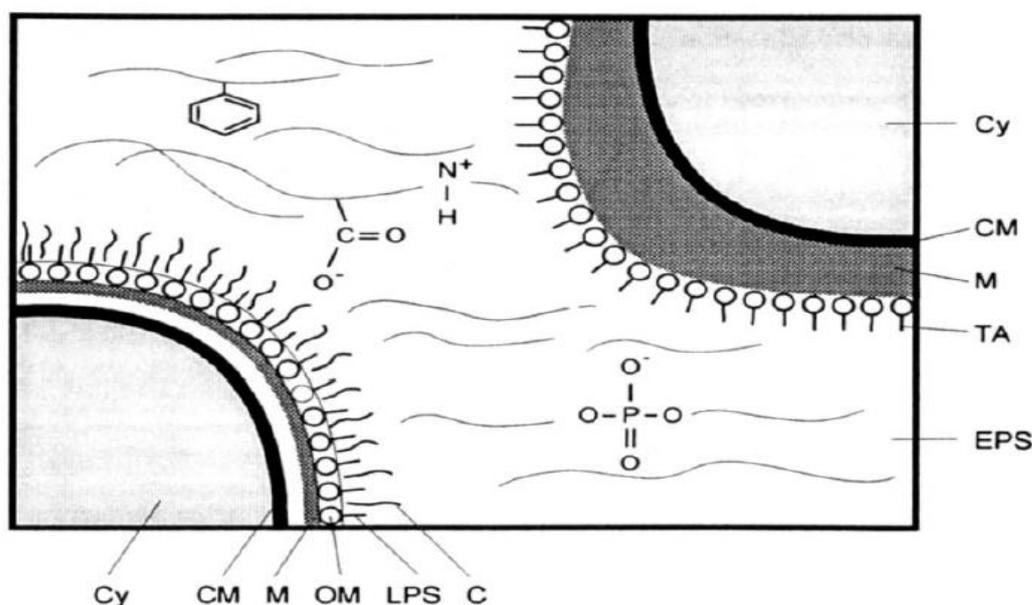


Figura 3. Diferentes compartimentos de um biofilme, incluindo uma bactéria gram-negativa (esquerda) e uma gram-positiva (direita), CY – Citoplasma; CM – Membrana citoplasmática; M - Mureína; OM – Membrana externa; LPS – Lipolissacarídeos; C – Cápsula; TA – Ácido lipoteicoico; EPS – Substâncias poliméricas extracelulares.

Fonte: Flemming (1995).

Os biofilmes possuem muitos atributos que os qualificam para o processo de monitoramento (SABATER et al., 2007), pois integram os efeitos de condições ambientais por períodos prolongados, sobretudo devido à sua pequena dimensão e seu crescimento rápido, sua riqueza de espécies e à variedade fisiológica dos organismos dos quais são formados. Por esta razão, eles têm sido amplamente utilizados para o monitoramento ambiental, uma vez que podem ser muito úteis como "sistemas precoces de alerta" frente a distúrbios no ecossistema.

Qualquer mudança, natural (eventos sazonais ou climáticos) ou antropogênica (poluição acidental, pressão das descargas urbanas), de natureza física (temperatura, salinidade, pH), química (abundância de nutrientes, disponibilidade de matéria orgânica) ou biológica exercida sobre os biofilmes aquáticos faz com que estes respondam rapidamente às mudanças ocorridas no ambiente. As alterações na composição ou nas propriedades químicas e funcionais dos biofilmes podem indicar mudanças temporárias ou irreversíveis no ambiente (SABATER et al., 2007; LAURENT, 2013).

Os primeiros trabalhos envolvendo biofilmes epilíticos como matriz de sorção e como indicadores da bioacumulação de poluentes orgânicos foram recentemente publicados (LAURENT, 2013; AUBERTHAU et al., 2016; HUERTA et al., 2016). Nesses trabalhos avaliou-se a acumulação de fármacos, retardantes de chama, antibacterianos e parabenos oriundos das águas residuais das estações de tratamento lançadas em rios da França e da Espanha. A utilização dos biofilmes permitiu a detecção de compostos não captados pela amostragem ativa.

## 5. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 5.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do Rio Guaporé situa-se no nordeste do estado do Rio Grande do Sul – Brasil, entre as coordenadas planas 420.900 - 366.400 mE e 6.874.286 - 6.772.536 mS, zona 22S (Figura 4).

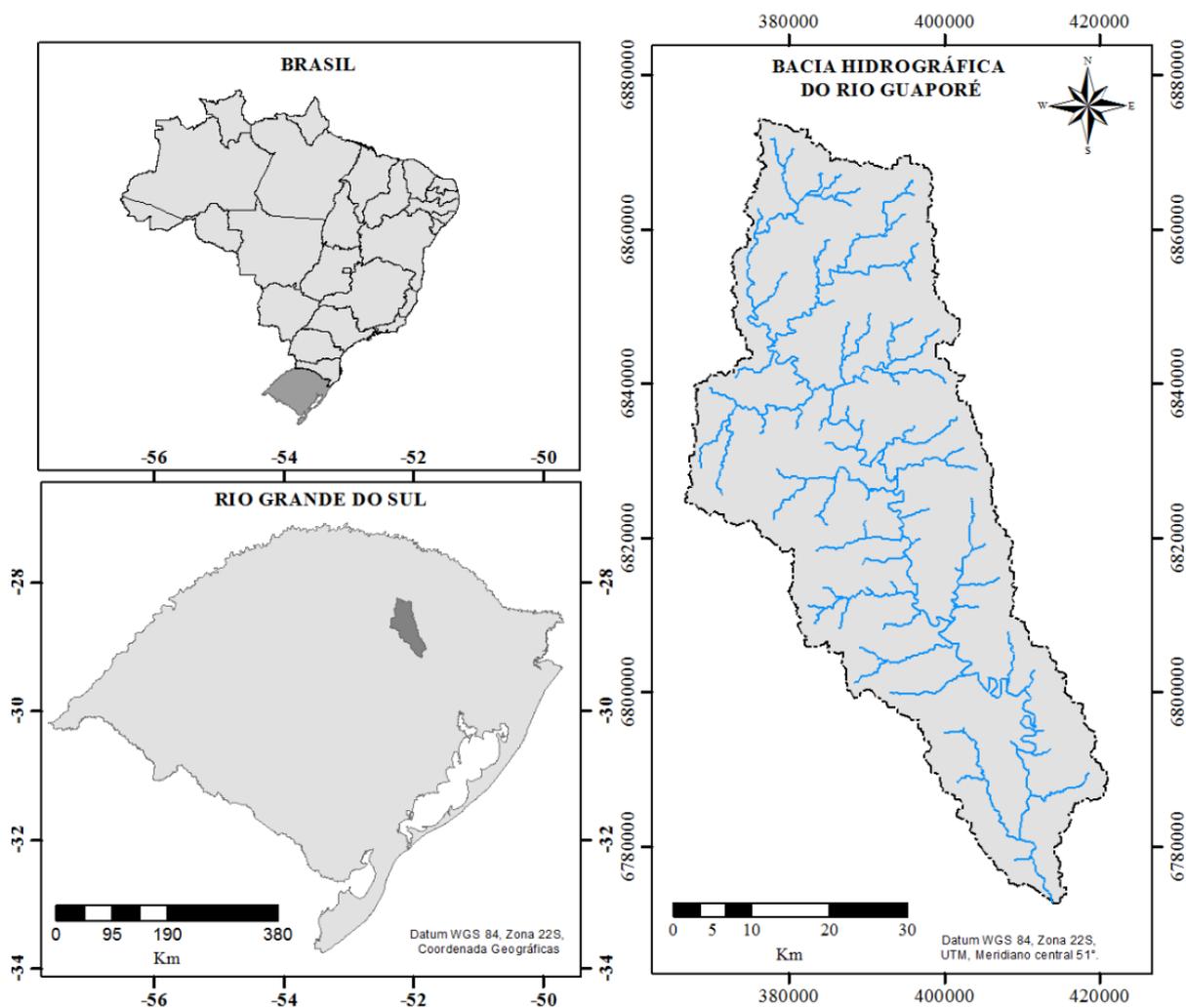


Figura 4. Mapa de localização da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Rio Grande do Sul - Brasil.

A sua área de drenagem é de 2.490 km<sup>2</sup> abrangendo 26 municípios: Água Santa, Anta Gorda, Arvorezinha, Camargo, Casca, Dois Lajeados, Doutor Ricardo, Encantado, Gentil, Guaporé, Ibirapuita, Ilópolis, Itapuca, Marau, Mato Castelhana, Montauri, Muçum, Nova Alvorada, Passo Fundo, Santo Antônio do Palma, São Valentim do Sul, Serafina Correa,

Soledade, União da Serra, Vespasiano Correa e Vila Maria. A população da bacia hidrográfica do Rio Guaporé é de aproximadamente 65.000 habitantes. A mesma está limitada ao norte pela bacia do rio Uruguai; a oeste pelas bacias dos rios Forqueta e Baixo Taquari-Antas; a leste pela bacia do rio Carreiro; e ao sul, pela bacia do Médio Taquari-Antas.

## 5.2 CLIMA

O clima da região enquadra-se, pela classificação de Köppen, no tipo climático Cfa - clima subtropical, com chuvas bem distribuídas durante o ano e com temperatura média no mês mais quente superior a 22°C. A temperatura média anual é de 17,9°C, sendo que a média das temperaturas mínimas e máximas anuais são 12,6 e 24,7°C, respectivamente. A precipitação média anual oscila entre 1.550 e 1.700 mm, porém, a precipitação mínima e máxima anual é de 950 e 2500 mm, respectivamente (BRASIL, 1986). Para o período de 2011 a 2012, as chuvas apresentaram índice de erosividade de 10.000 MJ mm ha<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e entre 2000-2010 esse índice foi de 8.800 MJ mm ha<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (DIDONÉ et al., 2014).

## 5.3 GEOLOGIA

Geologicamente, a bacia hidrográfica está inserida na formação Serra Geral, que é constituída tanto por rochas efusivas, como o basalto e o fenobasalto, quanto por rochas vulcânicas ácidas, como os riocacitos, os riolitos e os dacitos félsicos (BRASIL, 1986).

## 5.4 RELEVO

A caracterização do relevo foi realizada utilizando imagens SRTM (*Shuttle Radar Topography Mission*) com resolução espacial de 30 metros, em ambiente digital do software ARCGIS 9.2. A classificação foi realizada conforme Ramalho Filho e Beek (1995). De modo geral, verifica-se na Figura 5 que a região Norte apresenta a predominância das classes de relevo suave a moderadamente ondulado (3 a 12%), enquanto que na região Sul tem-se o predomínio de classes de relevo forte ondulado a escarpado (>20%).

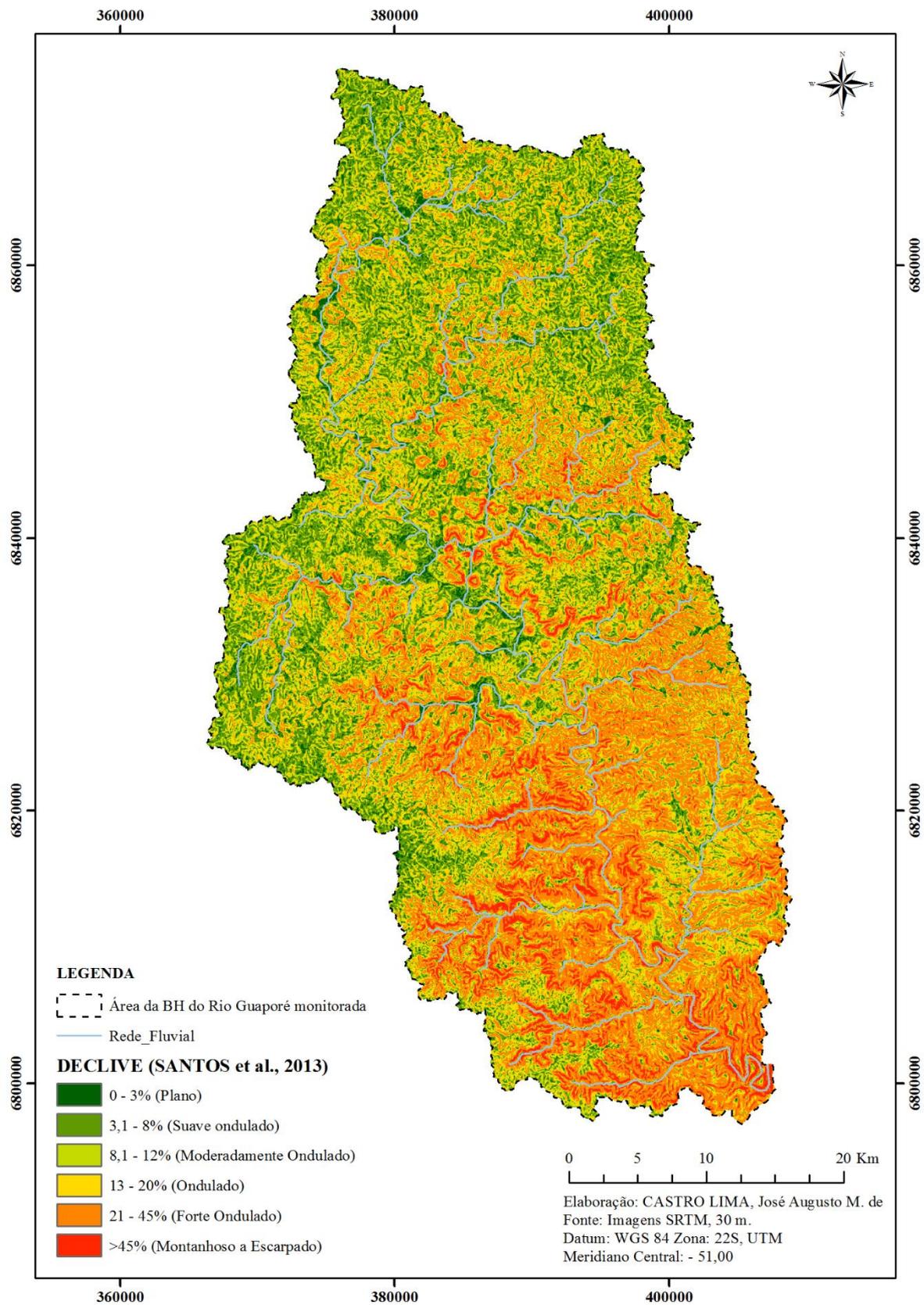


Figura 5. Mapa de relevo da área da bacia hidrográfica do Rio Guaporé monitorada, RS - Brasil.

## 5.5 SOLOS

As informações referentes aos solos ocorrentes na bacia hidrográfica do Rio Guaporé estão limitadas às informações contidas no levantamento exploratório de solo na escala 1:750.000 do Projeto Radam Brasil (BRASIL, 1986). A atualização da legenda ao Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2003) demonstra que as principais classes são Argissolo Vermelho e Argissolo Vermelho-Amarelo (14,8%), Latossolo Vermelho (33,8%), Luvisolo Crômico (24,9%), Neossolo Regolítico (3,1%) e Nitossolo Bruno (23,3%) (Figura 6).

## 5.6 HIDROSEDIMENTOLOGIA

O Rio Guaporé origina-se na confluência do rio Capingui, seu principal afluente, com o arroio Marau após drenarem uma área de 5,67 mil hectares. Assim, o rio Guaporé inicia na altitude de 677 m e percorre 153 km até desaguar no rio Taquari-Antas na altitude de 40 m.

A vazão mediana mensal desse rio foi de  $31,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  nos anos de 2012 e 2013 (SCOTTO, 2014). Já a produção de sedimentos correspondeu à  $390,2 \text{ Mg km}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  em 2012, sendo que a média de 2000 a 2010 foi calculada em  $140 \text{ Mg km}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ , apresentando coeficiente de escoamento superficial de até 31% (DIDONÉ et al., 2014).

## 5.7 USO DA TERRA

No terço superior da bacia hidrográfica, onde o relevo é suave a ondulado, há uma clara predominância do cultivo de soja (*Glicine max*) sob sistema de plantio direto. Nos outros dois terços da bacia hidrográfica, os usos e os manejos do solo são mais heterogêneos formando mosaicos (fumo, milho, soja, pastagem, erva-mate, eucalipto e floresta). Nessa parte predomina o cultivo do tabaco (*Nicotiana tabacum*) em sistema de cultivo convencional e do milho (*Zea mays*) e da soja (em menor escala) sob sistema de plantio direto. Também é praticada a criação de aves e suínos em sistemas de integração e gado leiteiro (TIECHER, 2015; ZAFAR, 2015; DIDONÉ et al., 2014).

Visando obter uma caracterização quantitativa e visual do uso das terras na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, foi realizado o mapeamento digital utilizando imagens do satélite RAPIDEYE com resolução espacial de 5 m, do ano de 2012 (Figura 7). As imagens

foram adquiridas pelo Ministério do Meio Ambiente e cedidas pela Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul. O processamento e classificação das imagens foram realizados utilizando o software ENVI 4.7 (Stafstof), utilizando a classificação supervisionada, auxiliada por imagens do Google Earth<sup>®</sup> e por uma base de dados georreferenciada. Posteriormente fez-se a manipulação no software ARCGIS<sup>®</sup> 9.2. De modo geral, tem-se que o uso da área em monitoramento é composto por: 60% de lavouras; 30,1% de florestas; 5,6% de pastagens; 3,1% de silvicultura; 0,6% de áreas urbanas; 0,4% de corpos d'água; 0,02% área não classificada.

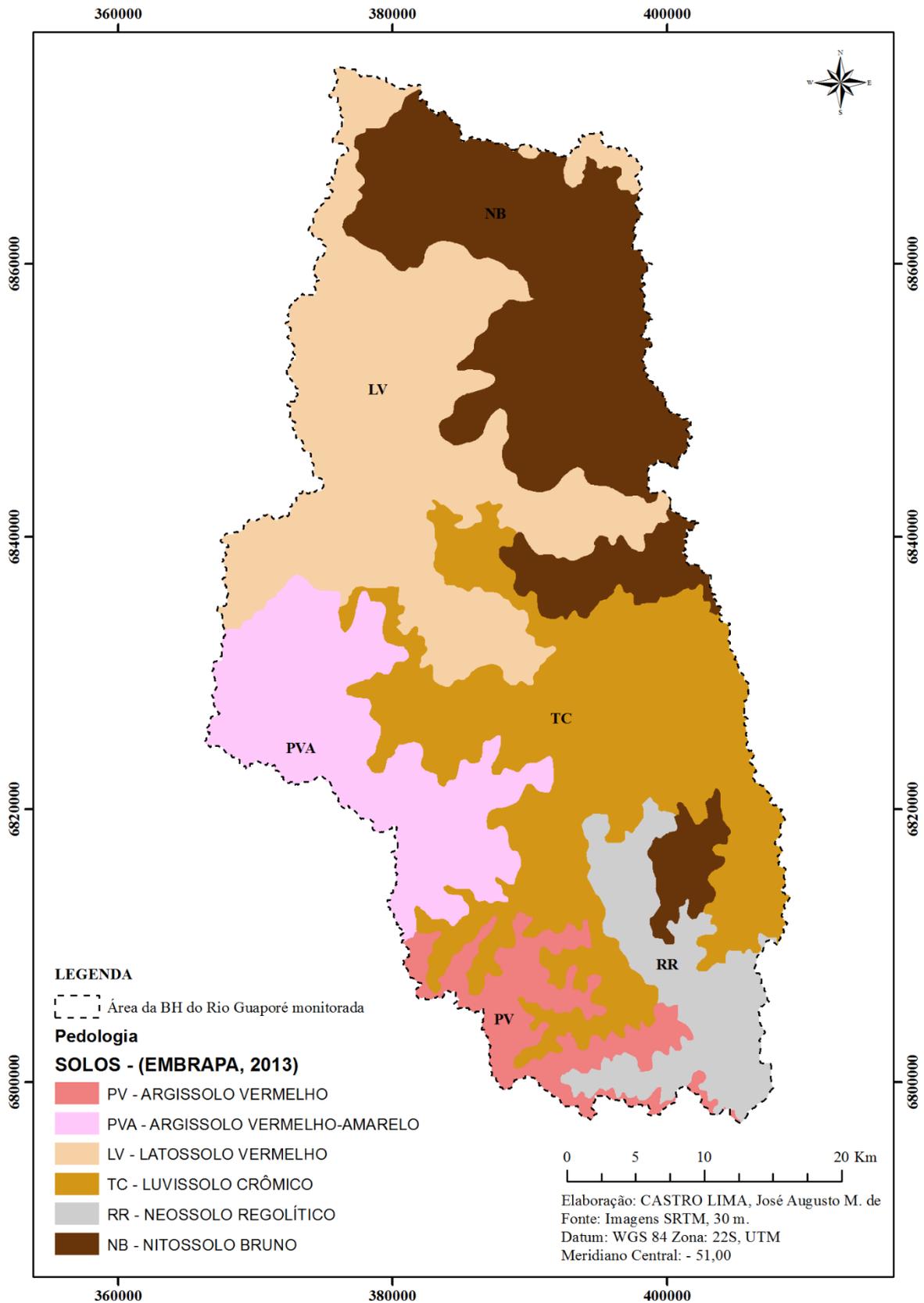


Figura 6. Mapa pedológico da área da bacia hidrográfica do Rio Guaporé monitorada – RS, Brasil.

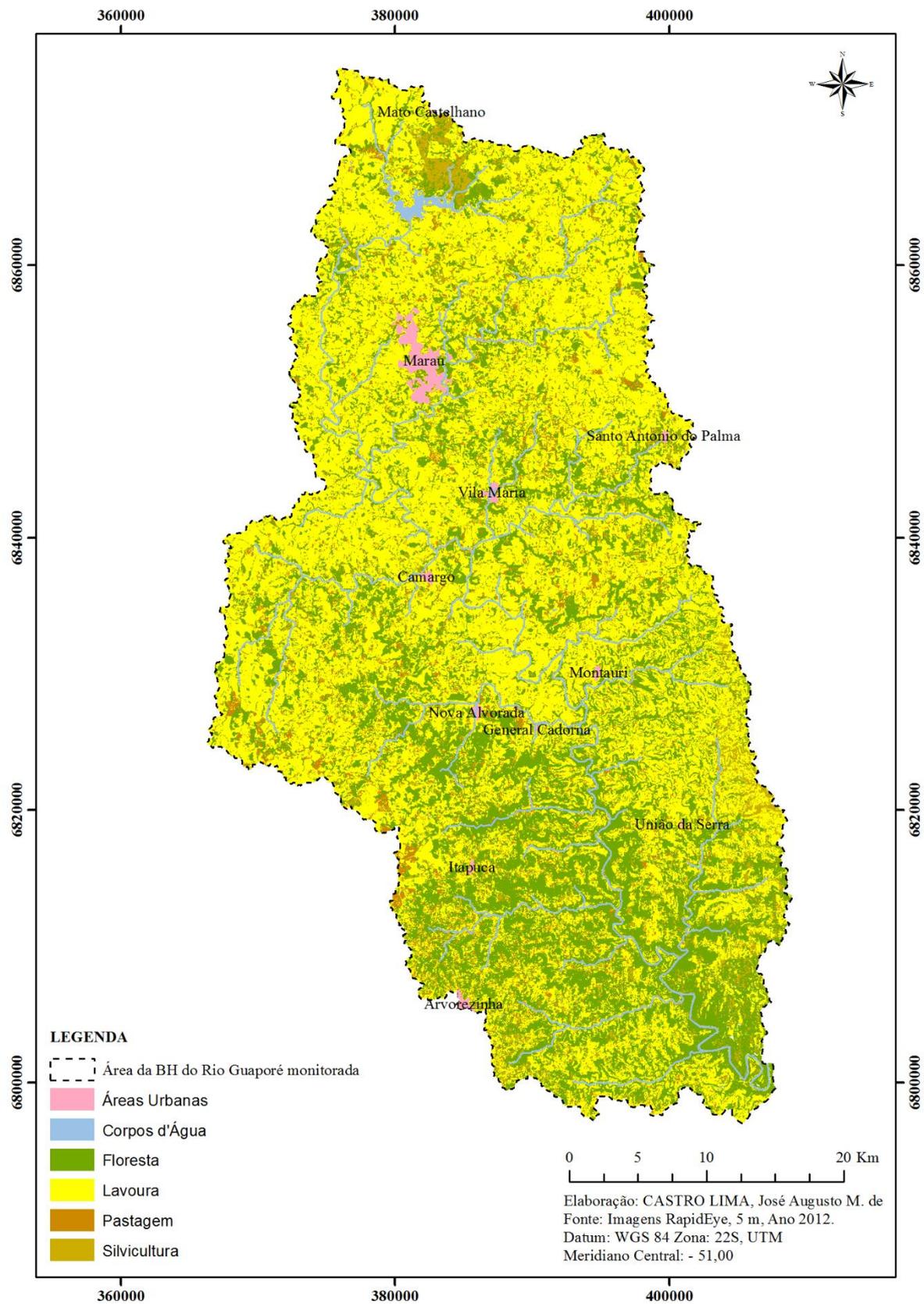


Figura 7. Mapa de uso da terra da área da bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS, Brasil.

## 6. ESTRATÉGIAS DE ESTUDO

O monitoramento da ocorrência e a concentração dos agrotóxicos na rede fluvial do Rio Guaporé foram realizados utilizando os sistemas de amostragens ativa e passiva/integradora. A amostragem ativa foi realizada pelo método tradicional coletando um volume de 1 L de modo a integrar a coluna de água do rio. A amostragem passiva/ integradora foi realizada utilizando uma matriz artificial (POCIS) e uma matriz natural (Biofilmes Epilíticos).

A amostragem ativa e a amostragem passiva utilizando os biofilmes epilíticos foram empregadas na primavera, dezembro de 2014, estação de maior uso de agrotóxicos. Enquanto que, a amostragem passiva/ integradora artificial (POCIS) e a natural (Biofilmes Epilíticos) foram empregadas no outono, junho de 2015, período de menor utilização dos agrotóxicos (Figura 8).

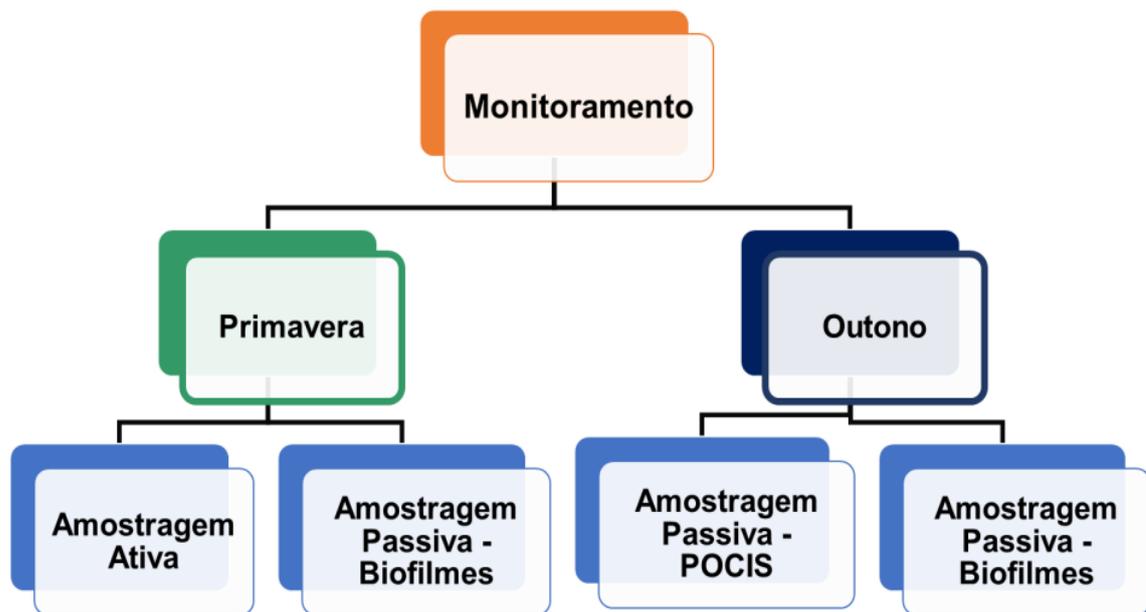


Figura 8. Estratégias de amostragens adotadas para monitorar a contaminação do ecossistema aquático na bacia hidrográfica do Rio Guaporé por agrotóxicos no tempo e no espaço.

No sistema de amostragem ativa foram analisadas 79 moléculas com polaridade entre  $-4,21 < \log K_{ow} < 6,0$ . E nos sistemas de amostragem passiva, POCIS e biofilmes epilíticos, foram analisadas 23 moléculas com polaridade entre  $-1,88 < \log K_{ow} < 4,7$ . Buscou-se selecionar as moléculas com registro para o uso nos cultivos agrícolas praticados na região da

bacia hidrográfica. Posteriormente, realizou-se uma segunda seleção em função da capacidade operacional e metodológica dos laboratórios envolvidos (Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas, UFSM - Brasil e Plataforma Eaux, Université de Poitiers - França). As moléculas selecionadas e as respectivas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Os pontos de amostragem foram selecionados de modo a representar duas macrorregiões da bacia hidrográfica, região Norte e região Sul, contrastante quanto aos aspectos do relevo, do uso da terra e do manejo agrícola. Delimitou-se a área de contribuição para cada local de amostragem utilizando o modelo digital de elevação obtido pelo processamento digital de imagens de radar SRTM, com resolução de 5 metros. As características de cada área de captação estão descritas na Tabela 2.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados (Lewis et al., 2016).

(Continua)

Princípio Ativo	Classe de Uso	Matriz de Detecção	Koc/ Kfoc* (mL g <sup>-1</sup> )	Log Kow	Solubilidade a 20 °C (mg L <sup>-1</sup> )	T1/2 em solos (dias)	T1/2 em água a pH 7 (Dias)	T1/2 água- sedimento (Dias)
Azoxistrobina	Fungicida	H	589	2,5	6,7	78	8,7	205
Bitertanol	Fungicida	H	2461*	4,1	3,8	23		39,2
Boscalida	Fungicida	P e B	772*	2,96	4,6	200	Estável	-
Bromoconazol	Fungicida	H	872	3,24	48,3	190	30	275
Carbendazim	Fungicida	P e B	225*	1,48	8	40	350	33,7
Carboxim	Fungicida	H	99,4	2,3	134	0,5	Estável	17,3
Diclofluanida	Fungicida	H	110	3,7	1,3	3,5	7,5	7
Difenoconazol	Fungicida	H	3760*	4,36	15	130	Estável	1053
Epoxiconazol	Fungicida	H, P e B	1073*	3,3	7,1	354	Estável	119,8
Femproprimorfe	Fungicida	H	4382*	4,5	4,32	35	Estável	38
Fenarimol	Fungicida	H	734*	3,69	13,7	250	Estável	Estável
Fluquiconazol	Fungicida	H	870*	3,24	1,15	350	21,9	13,7
Flutolanil	Fungicida	H	735*	3,17	8,01	233	Estável	320
Imazalil	Fungicida	H	4753	2,56	184	76,3	Estável	117
Iprovalicarbe	Fungicida	H	106	3,2	17,8	15,5	Estável	181
Mepronil	Fungicida	H	974	3,66	12,7	50	Estável	
Metalaxil	Fungicida	H	162	1,75	8400	36	106	56
Metconazol	Fungicida	H, P e B	1116*	3,85	30,4	84	Estável	465
Miclobutanil	Fungicida	H	517*	2,89	132	560	Estável	626
Piraclostrobina	Fungicida	H	9304	3,99	1,9	32	Estável	28
Pirimetanil	Fungicida	H	301*	2,84	121	55	Estável	80
Procloraz	Fungicida	P e B	500	3,5	26,5	120	Estável	359
Propiconazol	Fungicida	H	1086	3,72	150	71,8	53,5	561
Protioconazol	Fungicida	P e B	2556*	3,82	300	0,5	Estável	2,2

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados (Lewis et al., 2016).

(Continuação)

Princípio Ativo	Classe de Uso	Matriz de Detecção	Koc/ Kfoc* (mL g <sup>-1</sup> )	Log Kow	Solubilidade a 20 °C (mg L <sup>-1</sup> )	T1/2 em solos (dias)	T1/2 em água a pH 7 (Dias)	T1/2 água- sedimento (Dias)
Quinoxifeno	Fungicida	H	22929*	4,66	0,047	97	Estável	127
Tebuconazol	Fungicida	P e B	769*	3,7	36	63	Estável	365
Tetraconazol	Fungicida	H	1152*	3,56	156,6	61	Estável	340
Tolclofós metílico	Fungicida	H	3620*	4,56	0,708	3,7	97	15
Triadimefom	Fungicida	H	300	3,18	70	26	Estável	43
Triadimenol	Fungicida	H	750	3,18	72	250	Estável	91
Trifloxistrobina	Fungicida	H	2377*	4,5	0,61	7	40	2,4
Triflumizol	Fungicida	H	1373	4,77	10,5	13	68,2	81,3
2,4-D	Herbicida	H, P e B	39,3	-0,82	24300	4,4	Estável	18,2
Atrazina	Herbicida	H, P e B	100	2,7	35	75	86	80
Bentazona	Herbicida	H	55,3	-0,46	7112	20	4	716
Bispiribaque-sódio	Herbicida	H	302*	-1,03	64000	13	Estável	35,3
Cianazina	Herbicida	H	190	2,1	171	16	Estável	84
Clorimuron etíl**	Herbicida	H	106	0,11	1200	40	21	
Clorotolurom	Herbicida	P e B	196	2,5	74	45	Estável	352
Clorprofam	Herbicida	H	470	3,76	110	7,3	Estável	35,4
Dicamba	Herbicida	P e B	12.36*	-1,88	250000	4	-	41
Fluroxipir	Herbicida	H	68*	0,04	6500	13,1	223	34,7
Iodossulfurom-Metílico-Sódico	Herbicida	P e B	45*	1,59	25000	8	Estável	19
Isoproturom	Herbicida	P e B	122*	2,5	70,2	12	1560	149
Linurom	Herbicida	H	842,8	3	63,8	57,6	1460	24,1
MCPA	Herbicida	P e B	74*	-0,81	29390	24	Estável	17
Mesossulfurom-Metílico	Herbicida	P e B	92*	-0,48	483	66	253	48,9
Mesotriona	Herbicida	P e B	122	0,11	1500	19,6	Estável	5,2

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados (Lewis et al., 2016).

(Continuação)

Princípio Ativo	Classe de Uso	Matriz de Detecção	Koc/ Kfoc* (mL g <sup>-1</sup> )	Log Kow	Solubilidade a 20 °C (mg L <sup>-1</sup> )	T1/2 em solos (dias)	T1/2 em água a pH 7 (Dias)	T1/2 água- sedimento (Dias)
Metsulfurom metílico	Herbicida	P e B	12,0*	-1,87	2790	10	Estável	224,3
Monolinurom	Herbicida	H	200	2,2	735	60	Estável	22
Nicosulfurom	Herbicida	P e B	30	0,61	7500	26	202	41,5
Pendimetalina	Herbicida	H	17491	5,4	0,33	182,3	Estável	16
Propizamida	Herbicida	H	840	3,27	9	50,5	Estável	94
Prosulfurom	Herbicida	P e B	14,2*	1,5	4000	62,1	Estável	173
Quinclorac	Herbicida	H	50	-1,15	0,065	450		
Simazine	Herbicida	H, P e B	130	2,3	5	60	96	33
Tifensulfurom-Metílico	Herbicida	H	28,3	-1,65	54,1	1,39	180	22,8
Deetilatrazina	Herbicida - Metabólito	P e B	110	1,51	2700	45	-	-
Azinfós-etíl	Inseticida	H	1500	3,18	4,5	50	13	
Azinfós-metil	Inseticida	H	1112	2,96	28	10	50	
Buprofezina	Inseticida	H	5363	4,93	0,46	50	Estável	49
Carbaril	Inseticida	H	300	2,36	9,1	16	12	5,8
Carbofurano	Inseticida	H	86,5*	1,8	322	28	37	9,7
Carborfuran-3-OH	Inseticida	H						
Cipermetrina	Inseticida	P e B	1,56E+05	5,3	0,009	60	179	17
Clorpirifos	Inseticida	P e B	8151	4,7	1,05	50	50	36,5
Clorpirifós metílico	Inseticida	H	4645	4	2,74	3	21	14
Deltametrina	Inseticida	P e B	1,02E+07	4,6	0,0002	13	Estável	65
Diazinona	Inseticida	H	609	3,69	60	9,1	138	1,4
Dimetoato	Inseticida	H	28,3*	0,704	39800	2,6	68	15,2
Fempropatrina	Inseticida	H	5000	6,04	0,3	34	1130	28
Fentiona	Inseticida	H	1500	4,84	4,2	22	Estável	92

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados (Lewis et al., 2016).

(Conclusão)

Princípio Ativo	Classe de Uso	Matriz de Detecção	Koc/ Kfoc* (mL g <sup>-1</sup> )	Log Kow	Solubilidade a 20 °C (mg L <sup>-1</sup> )	T1/2 em solos (dias)	T1/2 em água a pH 7 (Dias)	T1/2 água- sedimento (Dias)
Fipronil	Inseticida	H	727	3,75	3,78	142	Estável	68
Imidacloprido	Inseticida	H, P e B	225*	0,57	610	191	Estável	129
Malationa	Inseticida	H	1800	2,75	148	0,17	6,2	0,4
Mecarbam	Inseticida	H	160	2,29	1000	35		
Mevinfós	Inseticida	H	44	0,127	600000	1,2	17	21
Monocrotofós	Inseticida	H	19	-0,22	818000	7	134	
Oxamil	Inseticida	H	16,6	-0,44	1481000	7	8	0,7
Paraoxon etílico	Inseticida	H	7660	3,83	12,4	49	260	4,3
Pirazofós	Inseticida	H	646	3,8	4,2	39	41	10
Piridafentiona	Inseticida	H	7211	3,2	100	18	46	
Pirimicarbe	Inseticida	H	388*	1,7	3100	86	Estável	195
Pirimifós metílico	Inseticida	H	1100	3,9	11	39	117	
Profenofós	Inseticida	H	2016	1,7	28	7	Estável	
Propoxur	Inseticida	H		0,14	1800	79	180	2
Terbufós	Inseticida	H	500	4,51	4,4	8	6,5	
Tiacloprido	Inseticida	H		1,26	184	15,5	Estável	28
Tiametoxam	Inseticida	H	56,2	-0,13	4100	50	Estável	40
Tiodicarbe	Inseticida	H	1062*	4,23	16,7	21	Estável	94,9
Triazofós	Inseticida	H	358	3,55	35	44	140	35
Triclorfom	Inseticida	H	10	0,43	120000	18	1,6	
Vamidotiona	Inseticida	H	70	-4,21	4000	1,8	119	7
Metiocarbe sulfona	Inseticida - metabolito	H	-	-	-	-	-	-

H – Água; P – POCIS; B – Biofilmes Epilíticos

Tabela 2. Descrição dos locais de amostragem na bacia hidrográfica do Rio Capingui, Rio Grande do Sul – Brasil.

Ponto	Curso d'água	Bacia	Região	Área de captação  km <sup>2</sup>	Uso da terra		Classe de relevo				
					FLORESTA	LAVOURA	0-3%	3-12%	12-20%	20-45%	>45%
					----- % -----						
1	Córrego João de Barro	Rio Capingui	Norte	1,3	100	0	5	49	35	12	0
2	Rio Capingui	Rio Capingui	Norte	123,2	28	64	10	60	22	8	0
3	Rio Capingui	Rio Capingui	Norte	201,4	24	69	9	59	23	9	0
4	Rio Capingui	Rio Capingui	Norte	267,1	23	71	8	58	23	10	0
5	Arroio Cestiado	Arroio Marau	Norte	13,4	22	72	6	56	25	13	0
6	Arroio Marau	Arroio Marau	Norte	165,0	20	74	7	60	23	9	0
7	Arroio Marau	Arroio Marau	Norte	226,6	21	72	6	57	24	12	1
8	Arroio Marau	Arroio Marau	Norte	256,4	22	72	6	56	24	13	1
9	Rio Guaporé	Rio Guaporé	Norte	541,7	22	70	7	57	24	11	1
10	Arroio Lajeado Carazinho	Lajeado Carazinho	Sul	30,1	50	42	4	34	24	29	10
11	Córrego Italiano	Lajeado Carazinho	Sul	3,2	61	32	1	10	20	53	17
12	Arroio Lajeado Carazinho	Lajeado Carazinho	Sul	38,8	52	40	3	28	22	34	14
13	Rio Guaporé	Rio Guaporé	Sul	1442,0	27	67	6	47	24	21	3
14	Rio Guaporé	Rio Guaporé	Sul	1504,7	28	66	5	45	24	22	4
15	Arroio Lajeado	Arroio Lajeado	Sul	144,3	46	50	2	23	27	43	5
16	Rio Guaporé	Rio Guaporé	Sul	1697,2	31	62	5	42	23	24	5
17	Rio Guaporé	Rio Guaporé	Sul	1849,8	32	61	5	41	23	26	5
18	Rio Guaporé	Rio Guaporé	Sul	1852,9	32	61	5	41	23	26	5

## 7. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Este trabalho encontra-se subdivido em três estudos em função das especificidades operacionais e interpretativas decorrentes das metodologias utilizadas, a saber:

- i. Monitoramento da presença de agrotóxicos em águas de rios a partir da amostragem ativa.*
- ii. Uso de amostradores passivos como estratégia de monitoramento de agrotóxicos em águas de rio.*
- iii. Biofilmes epilíticos endógenos como matriz de sorção de agrotóxicos em bacias hidrográficas.*

Estes estudos estão estruturados em formatos de artigos, porém buscou-se assegurar uma estratégia de continuidade e de relação entre os resultados encontrados. Por fim, tem-se uma análise comparativa entre as três técnicas utilizadas, a qual foi intitulada “*Qual matriz utilizar para monitorar a ocorrência de agrotóxicos no meio aquático?*”.

## 7.1 MONITORAMENTO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE RIOS A PARTIR DA AMOSTRAGEM ATIVA

### 7.1.1 Introdução

A expansão agrícola tem contribuído significativamente para o resultado positivo da balança comercial brasileira. A exportação de *commodities* agrícolas concentra-se nas culturas da soja, milho, cana-de-açúcar e café. Porém, se por um lado comemoram-se os avanços produtivos, por outro, constata-se o aumento no uso de agrotóxicos. Esse aumento correspondeu a 200% entre os anos de 2003 e 2014 (IBAMA, 2016).

Atualmente, existem 381 princípios ativos de agrotóxicos registrados para uso no Brasil, em diversas culturas. Deste total, 149 e 120 são registrados para uso nas lavouras de soja e milho, respectivamente (BRASIL, 2016). Para o ano de 2014 foram demandados 7,2 kg ha<sup>-1</sup> de princípios ativos de agrotóxicos no país, sendo que o maior percentual se refere ao uso de herbicidas destinados ao manejo de plantas concorrentes (IBAMA, 2016; IBGE, 2017). Esses dados revelam o quão insustentável tem sido o modelo de desenvolvimento agrícola alicerçado no agronegócio, visto que a cada safra há aumento da dependência do uso de agrotóxicos para a produção, de modo dispare, ao aumento da área cultivada e da produtividade.

Mundialmente têm-se constatado que os agrotóxicos podem atingir as águas de superfície e de subsuperfície, causando efeitos adversos a organismos não alvos (KIM TIAM et al., 2014; STURVE et al., 2016; HALLMANN et al., 2014; CRAVEDI, et al.; 2007). Além disso, a exposição crônica a alguns agrotóxicos interfere nos sistemas endócrinos de seres humanos e animais, mesmo em níveis de nanograma por litro (MONTAGNER et al., 2014).

No Brasil, estudos recentes têm demonstrado a ocorrência de agrotóxicos nas águas de superfície e de subsuperfície associados ao cultivo da soja, do milho, da cana-de-açúcar, do algodão, do trigo, de citrus, do café e do fumo (AZEVEDO et al., 2016; ROCHA et al., 2015; MONTAGNER et al., 2014; MOREIRA et al., 2012; MARCHESAN et al., 2010; BORTOLUZZI et al., 2007). Porém, ao considerar a extensão do território brasileiro, têm-se poucos trabalhos de monitoramento da ocorrência desses compostos em escalas de bacias hidrográficas que subsidiem as decisões governamentais.

Os padrões de potabilidade da água vigentes no país são regulamentados pela portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011). A portaria define os VMPs para 22 agrotóxicos de uso permitido e 08 agrotóxicos já banidos, de um total de 381 atualmente

registrados para uso. Verifica-se que: (i) após 16 anos da 2ª normativa (Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde) que estabeleceu os padrões de potabilidade de água (BRASIL, 2000); (ii) apesar dos avanços obtidos com a instrumentação analítica na detecção e quantificação desses compostos nas últimas décadas; (iii) e apesar do aumento exacerbado do consumo de agrotóxicos em 213% (IBAMA, 2016), o único agrotóxico que teve seu limite alterado foi o DDT, sendo reduzido a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Além disso, menos de 6% dos princípios ativos liberados para uso são enquadrados na legislação vigente.

No Rio Grande do Sul 4,1 milhões de hectares são manejados sob sistema plantio direto, o que corresponde a 57% da área agrícola (IBGE, 2006), representando ganhos para a conservação do solo e da água. Contudo, a qualidade do sistema praticado está aquém do esperado para mitigar problemas de natureza conservacionista e ambiental. Há descaso na adoção plena do processo tecnológico requerido pelo sistema plantio direto, como o abandono de práticas mecânicas para manejo de enxurradas, a incipiente rotação de culturas, a baixa produção de fitomassa e cobertura do solo, o manejo desregrado da integração lavoura-pecuária (DERNADIM et al., 2008., DIDONÉ et al., 2014; MERTEN et al., 2015) e o uso excessivo de agrotóxicos. Soma-se a isso a reduzida presença de matas ciliares e do ordenamento paisagístico das vertentes em relação a distribuição das áreas de florestas, lavouras e estradas, o que tem contribuído para o aumento da conectividade das lavouras com a rede fluvial (TIECHER, 2015).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência e a distribuição de princípios ativos de agrotóxicos na rede fluvial de uma bacia hidrográfica representativa das condições de uso e manejo agrícola das terras do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

## **7.1.2 Material e métodos**

### *7.1.2.1 Amostragem*

A coleta de água na bacia hidrográfica do Rio Guaporé foi realizada nos dias 11, 12 e 13 de dezembro de 2014, após um evento pluviométrico. Nesse período as plantas de soja nas lavouras da bacia hidrográfica encontravam-se entre os estádios fenológicos V2 e V3. Foram selecionados 18 pontos de amostragem localizados nas sub-bacias hidrográfica do Rio Capingui (C1, C2, C3 e C4); do Arroio Marau (M1, M2, M3 e M4); do Arroio Lajeado Carazinho (LC1, LC2 e LC3); e do Arroio Lajeado (L1); e no curso principal do Rio Guaporé

(G1, G2, G3, G4, G5 e G6). Segue abaixo a descrição de cada ponto e sua localização na Figura 9.

- C1 - Ponto localizado na Floresta Nacional de Passo Fundo – Flona, mais precisamente no Córrego João de Barro, classificado como rio de 1ª ordem afluente do Rio Capingui. A área de captação deste ponto é 1,3 km<sup>2</sup> recoberta por Araucárias (*Araucaria angustifolia* Kuntze); Eucalipto (*Eucalyptus* sp); Pinus (*Pinus elliotti*) e Floresta Ombrófila e Mista. Entretanto há estradas não pavimentadas que perpassam a área de captação, estabelecendo conectividade às áreas de lavoura do entorno da Flona com o Córrego João de Barro.
- C2 - Localizado 600 m a jusante do vertedouro da barragem do Rio Capingui. A bacia de captação desse ponto é de 123 km<sup>2</sup> sendo que o barramento limita fluxo de água e sedimento em aproximadamente 95% da área antes de fluir para o ponto C2. A presença da mata ciliar é restrita entre 15 e 60 m de largura, sendo margeada pelas lavouras manejadas em SPD. As lavouras de soja e de milho na primavera/verão e da aveia e do trigo no outono/inverno ocupam 64% da área. Nessa região o criatório de aves e suínos é inexpressível, porém apesar de limitada se tem a presença dos bovinos. As estradas presentes nessa região canalizam o escoamento superficial diretamente para a rede fluvial.
- C3 - Compreende o 2º ponto amostrado no Rio Capingui situado a 17 km da barragem do Rio Capingui. A bacia de captação desse ponto é 201 km<sup>2</sup>. Ao longo desse rio a mata ciliar possui um comprimento de 15 m nas duas margens, e não se percebe nenhuma zona de amortecimento nas linhas de drenagem. As lavouras ocupam 69% da área e são manejadas em SPD com soja e milho na primavera/verão e aveia/trigo no outono/inverno. Diferentemente dos demais pontos localizados no Rio Capingui o cultivo do milho próximo a este ponto é de maior expressividade. Nessa região da bacia do Rio Capingui o cultivo do milho, a criação de aves e suínos em sistemas integrados, e a criação de bovinos são superiores aos demais pontos. Verifica-se uma ampla rede de sistemas de drenagem das áreas de várzeas e os processos erosivos em sulcos, canalizando as águas e sedimentos para Rio Capingui e seus afluentes.
- C4 - Compreende o exutório do Rio Capingui, situado a 26 km da barragem e integrando 267 km<sup>2</sup>. As lavouras ocupam 71% da área e a mata ciliar mantém-se restrita a 15 m de comprimento. O sistema de cultivo é semelhante ao do ponto C3, porém os sistemas de

drenagem são menos perceptíveis. A criação animal está mais voltada para a avicultura e a bovinocultura.

- M1 - Está situado a montante do perímetro urbano do município de Marau no Arroio Cestiado, afluente da margem oeste do Arroio Marau. Esse ponto tem 13,4 km<sup>2</sup> de área de captação, a distância entre o rio e as lavouras é restrita à presença de 15 m de mata ciliar em ambas as margens. A atividade agropecuária é desenvolvida em 72% da área. A produção de soja e do milho é realizada na primavera/verão em SPD e em sucessão no outono/inverno é realizado o plantio da aveia/azevém para formação de pastagem para o bovino leiteiro. Os sistemas de criação estão voltados para a produção de leite bovino e criação de aves em sistema de integração.
- M2 - Localizado no Arroio Marau, a montante 3,5 km da confluência com Arroio Cestiado, essa bacia drena 165 km<sup>2</sup>. No terço inferior dessa área de contribuição há presença de fragmentos de florestas entre as áreas de lavouras, diferentemente do que ocorre nos dois terços superiores que apresentam maior uniformidade na espacialização das lavouras. A mata ciliar está presente nas duas margens, porém em sua maioria não ultrapassa os 15 m de largura. As principais atividades agropecuárias são a criação de aves e a bovinocultura, e o cultivo em SPD da soja e do milho na primavera/verão, da aveia/azevém no outono/inverno. Nessa região o cultivo da aveia é predominantemente para pastejo, e destaca-se também áreas com o plantio de milho para produção de grãos e silagem. Cabe destacar que a 3 km deste ponto há o sistema de captação de água, operado pela Corsan, para o abastecimento de 31.000 habitantes da cidade de Marau. Deste arroio são bombeados até 300 L/s para a estação de tratamento do tipo convencional.
- M3 - Localizado no Arroio Marau a 10 km do ponto M2 a jusante da área urbana de Marau, totalizando uma área drenada de 227 km<sup>2</sup>. Esse ponto recebe o lançamento do esgotamento industrial, pluvial e cloacal da cidade que não possui sistema de tratamento de esgoto. E as descargas oriundas das atividades agropecuárias das áreas localizadas na margem leste e ao norte. As atividades agropecuárias se assemelham as representativas do ponto M2.
- M4 - Situa-se no Arroio Marau, a 0,9 km da confluência com o Rio Capingui e a 23 km do ponto M2, compreendendo o exutório dessa bacia hidrográfica e drenando 256 km<sup>2</sup>. As margens deste ponto têm áreas de soja e de milho cultivada em SPD na primavera /verão, e no inverno se cultiva aveia. A criação de gado leiteiro, e a criação de aves em sistema integrado fazem parte das principais atividades agrícolas.

- LC1 - Situado no Arroio Lajeado Carazinho, possui área de drenagem de 30 km<sup>2</sup>. No terço superior dessa área de captação o relevo é menos declivoso e ainda é possível encontrar áreas cultivadas por soja. No entanto predomina o cultivo do milho e do fumo o uso do solo é bastante heterogêneo áreas expressivas de mata ciliar, do cultivo do fumo e do milho manejado em plantio convencional. No inverno as áreas ficam em pousio com aveia ou sob pastejo. A presença da soja é mais restrita. A área total cultivada corresponde a 40%.
- LC2 - Situa-se em um tributário a 0,2 km do Arroio Lajeado Carazinho. Sua área de captação é de 3,2 km<sup>2</sup> em formato de vale em V, e esta possui 32% de sua área ocupada por lavouras de fumo e de milho na primavera/verão, e no inverno permanece em pousio com a aveia. As lavouras encontram-se situadas no terço médio da vertente entre a mata ciliar de 15 a 60 m e o terço superior é recoberto por floresta.
- LC3 - Localizado no Arroio Lajeado Carazinho, a 2,7 km do Rio Guaporé e a 3,2 km do ponto LC1, possui uma área de contribuição de 39 km<sup>2</sup>. No entorno desse ponto predomina o cultivo do milho e do fumo em plantio convencional, e a criação de suínos e bovinos. De modo geral, 40% da área é ocupada por lavouras e as margens do rio estão recobertas por florestas. Entretanto, há presença de clareiras próximas as margens do rio onde se cultiva o milho. O fumo em sua maior parte está localizado na parte superior da encosta.
- L1 - Situa-se no exutório do Arroio Lajeado, 2 km do Rio Guaporé, drenando uma área de 144 km<sup>2</sup>. Nesta bacia 50% das terras estão sob cultivo. A presença da mata ciliar e de fragmentos de floresta é bastante expressiva nos dois terços inferiores do rio principal. Entretanto, a agricultura é praticada de forma mais intensiva nas bacias de cabeceiras, onde as lavouras de milho, fumo e de soja margeiam os córregos. Ainda nessa região é possível verificar a criação de aves em sistemas de integração.
- G1 - Rio Guaporé situado 1,2 km, a jusante, da confluência do Rio Capingui com o Arroio Marau. Essa área integra as pressões antrópicas das duas sub-bacias hidrográficas, totalizando 542 km<sup>2</sup>. Nas suas margens os sistemas de cultivo e de criatórios são semelhantes ao C4 e ao M3, sendo que a área de mata ciliar se mantém com largura de 15 m.
- G2 - Situado no Rio Guaporé a 50 km do ponto G1, drenando uma área de 1442 km<sup>2</sup>. Ao longo desses 50 km a largura da mata ciliar nas duas margens mantêm-se em 15 m. Nessa região há contribuições dos afluentes que perpassam pelas cidades de Montauri,

Camargo, Vila Maria, Nova Alvorada e Santo Antônio do Palma. O cultivo da soja e do milho é realizado em 67% da área em SPD, sendo que nas áreas mais próximas desse ponto o cultivo do milho é intensificado no espaço e no tempo. No outono/inverno as áreas são cultivadas com aveia para a formação de pastos. A criação de gado leiteiro também é intensificada nessa área. Próximo ao ponto percebe-se que as lavouras estão fragmentadas entre as áreas de florestas.

- G3 - Situado no Rio Guaporé a 55 km do ponto G1. Este ponto recebe as águas do Arroio Lajeado Carazinho ampliando sua área para 1505 km<sup>2</sup>. A largura da mata ciliar entre este ponto e o G2 é, via de regra, superior a 60 m. Na vertente verifica-se fragmentos de lavouras intercalados com áreas de florestas. Área cumulativa de lavoura é de 66% sendo que as áreas sob cultivo de milho sobrepõem as áreas cultivadas pelo fumo e pela soja. O SPD no entorno desse ponto é inexistente ficando restrito aos topos das coxilhas.
- G4 - Localiza-se no Rio Guaporé, a 71 km do G1, a montante da confluência com o Arroio Carazinho. A área de entorno é bastante declivosa, e em sua maior parte recoberta pela mata ciliar com largura frequentemente superior a 100 m. O uso da terra, no entorno do ponto, forma um verdadeiro mosaico de florestas, plantios de erva-mate, fumo e milho em plantio convencional integrando os 1697 km<sup>2</sup> de área de captação. Nas proximidades desse ponto o criatório de animais é de menor expressividade. Porém o gado leiteiro ainda sobressai sobre as demais criações.
- G5 - Localizado no Rio Guaporé, a 73 km do G1, a jusante da confluência com o Arroio Carazinho. A área do entorno do ponto apresenta características semelhantes ao do entorno do ponto G4, porém recebe as influências das atividades antrópicas desenvolvidas na bacia hidrográfica do Arroio Carazinho apresentada no ponto LC3, totalizando 1850 km<sup>2</sup>.
- G6 - Situa-se no Rio Guaporé a 75 km do ponto G1. É o ponto de monitoramento mais a jusante na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, integra 1853 km<sup>2</sup>. As características das áreas do entorno desse ponto se assemelha as do ponto G5 e G4.

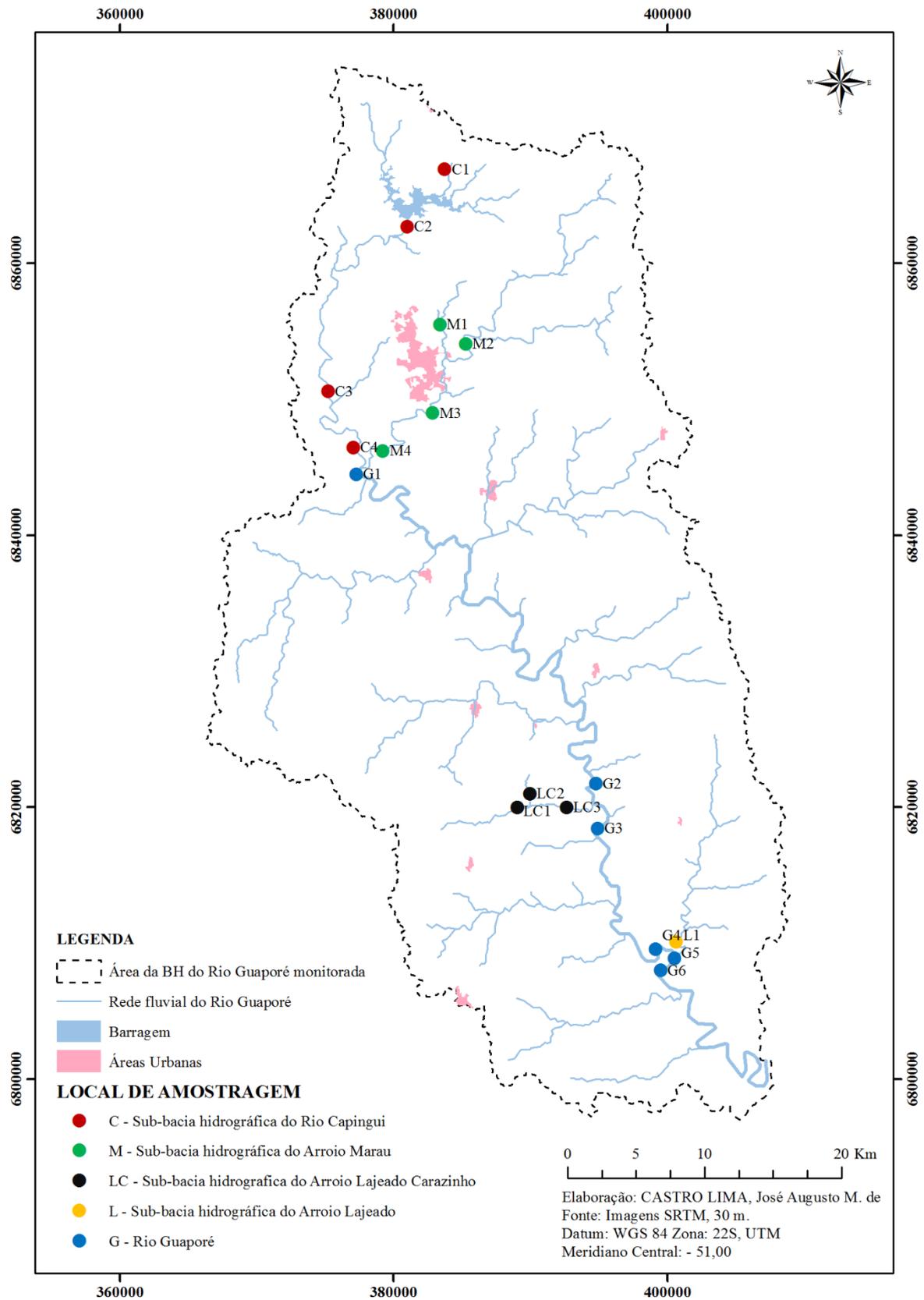


Figura 9. Localização dos pontos de amostragens nos afluentes e no rio Guaporé, RS – Brasil.

As amostras foram coletadas em frascos de vidro com capacidade de um litro, de cor âmbar, com boca de 2,54 cm de diâmetro. Os frascos foram previamente lavados com detergente neutro e ácido nítrico a 10% v/v, por doze horas, enxaguados com água osmosificada e metanol e posteriormente secos em estufa a 105°C. A altura máxima da coluna d'água amostrada foi de 70 cm a partir do leito, sendo que o procedimento de coleta foi realizado de baixo para cima, em velocidade constante e no mesmo local 4 a 5 vezes, até completar o volume do frasco. As amostras foram mantidas em refrigeração em caixas térmicas com gelo e transportadas para o Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

#### 7.1.2.2 Procedimento Analítico

A extração dos princípios ativos de agrotóxicos presentes na água amostrada foi realizada por extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraxction*) em cartuchos Strata X contendo 200 mg de adsorvente, utilizando sistemas de manifolds. Os detalhes estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de extração e purificação por extração de fase sólida.

Procedimento	Descrição dos Materiais
Cartucho	Strada X, 200 mg.
Condicionamento do Cartucho	3 mL MeOH; 3 mL H <sub>2</sub> O ultrapura; 3 mL H <sub>2</sub> O ultrapura/pH 3,0 com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1:1, v/v)
Percolação da amostra	100 mL de amostra de água filtrada e acidificada a pH 3,0 com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1:1, v/v)
Lavagem	3 mL H <sub>2</sub> O ultrapura
Eluição	2 mL de solução de MeOH/ACN (1:1, v/v), com 1% (v/v) ácido acético.

A detecção e a quantificação dos analitos de interesse foram realizadas em cromatógrafo à líquido de ultra alta eficiência acoplado a espectrômetro de massas em série. O sistema (UHPLC, do inglês. *Ultra High Performance Liquid Chromatography*) utilizado para a separação das moléculas foi o Acquity UPLC<sup>®</sup> (Waters, USA), com detector triplo quadrupolo Xevo TQ<sup>®</sup>. O espectrômetro de massas operou no modo de monitoramento de reação selecionada (SRM, do inglês *Selected Reaction Monitoring*) e a ionização foi realizada por eletronebulização no modo positivo. Os parâmetros cromatográficos e do espectrômetro de massas estão detalhados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros otimizados do sistema UHPLC-MS/MS empregado para determinação dos agrotóxicos.

<b>Parâmetros Cromatográficos</b>	
Coluna	Acquity UPLC™ BEH C18 (50 × 2,1 mm d. i., 1,7 μm tamanho da partícula);
Temperatura do forno	45 °C
Fase Móvel	Água ultrapura + 0,1% (v/v) ácido fórmico + 5 mM formiato de amônio (A); metanol + 0,1% (v/v) ácido fórmico + 5 mM formiato de amônio (B);
Vazão	0,225 mL min <sup>-1</sup>
Volume de injeção	10 μL
<b>Parâmetros do Espectrômetro de Massas (ESI + )</b>	
Voltagem do capilar	2,5 kV;
Temperatura da fonte	150 °C
Temperatura de dessolvatação	500 °C;
Vazão do gás de dessolvatação (N <sub>2</sub> )	600 L h <sup>-1</sup> ;
Vazão do gás do cone (N <sub>2</sub> )	80 L h <sup>-1</sup>
Vazão do gás de colisão (Ar)	0,15 mL min <sup>-1</sup>

### 7.1.2.3 Príncipios ativos

Foram analisados 79 princípios ativos de agrotóxicos: 2,4-D, atrazina, azinfós-etíl, azinfós-metil, azoxistrobina, bentazona, bispiribaque-sódio, bitertanol, boscalida, bromoconazol, buprofezina, carbaril, carbendazim, carbofurano, carborfuran-3-OH, carboxim, cianazina, clorimuron, clorpirifós metílico, clorprofam, diazinona, diclofluanida, difenoconazol, dimetoato, epoxiconazol, fempropatrina, femproprimorfe, fenarimol, fentiona, fipronil, fluquiconazol, fluroxipir, flutolanil, imazalil, imidacloprido, iprovalicarbe, linurom, malationa, mecarbam, mepronil, metalaxil, metconazol, metiocarbe sulfona, metiocarbe sulfóxido, metsulfurom metílico, mevinfós, miclobutanil, monocrotofós, monolinurom, oxamil, paraoxon etílico, pendimetalina, piraclostrobina, pirazofós, piridafentiona, pirimetanil, pirimicarbe, pirimifós metílico, profenofós, propiconazol, propizamida, propoxur, quincloraque, quinoxifeno, simazina, tebuconazol, terbufós, tetraconazol, tiacloprido, tiametoxam, tiodicarbe, tolclorfós metílico, triadimefom, triadimenol, triazofós, triclorfom, trifloxistrobina, triflumizol, vamidotiona.

#### *7.1.2.4 Tratamento estatístico*

O teste Kolmogorov-Sminorv e Liliefors foi utilizado para avaliar se as concentrações dos princípios ativos apresentavam distribuição normal. Como os resultados não apresentaram distribuição normal utilizou-se como medida de posição a mediana, e como medidas de dispersão os quartis superior e inferior; amplitude interquartílica; valores máximos e mínimos.

A hipótese de que os sistemas de uso e manejo da terra praticados na região Norte e Sul da bacia hidrográfica contribuem de forma diferenciada para a contaminação dos ecossistemas aquáticos por agrotóxicos, foi avaliada estatisticamente pelo teste não paramétrico Mann-Whitney U.

A relação de causa-efeito entre os atributos da paisagem com as concentrações de princípios ativos foi avaliada pelo coeficiente de correlação de Spearman e pela análise de componentes principais. A análise de componentes principais, também, foi utilizada para reduzir a dimensionalidade dos dados, de modo que caracterizassem o máximo possível da variação do conjunto dos dados, bem como na discriminação/separação das amostras ao longo dos seus eixos. Para a execução dos procedimentos estatísticos e elaboração dos gráficos foi utilizado o programa STATISTICA 7.0 (StatSoft, 2004).

### **7.1.3 Resultados e discussão**

#### *7.1.3.1 Ocorrência e concentração*

A água das dezoito amostras analisadas estava contaminada por pelo menos uma molécula de agrotóxico. Dos setenta e nove (79) agrotóxicos analisados, onze foram detectados na água, com frequência variando de 94% (atrazina) a 6% (carbofurano) (Tabela 5).

Os dois representantes do grupo químico das triazinas (atrazina e simazina) foram detectados em 94 e 89% da água do Rio Guaporé e de seus afluentes, respectivamente. Estes herbicidas ocupam, respectivamente, a 3ª e a 6ª posição dentre os herbicidas de maior consumo no estado do Rio Grande do Sul (IBAMA, 2016). Cabe ressaltar que, dentre os seis agrotóxicos de maior consumo no estado (glifosato >> 2,4-D > atrazina > diuron > clomazona > simazina), o 2,4-D foi analisado e o único não detectado em nenhum dos pontos amostrados.

Tabela 5. Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras (n = 18) de águas na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

(Contínua)

Princípio Ativo	Classe de Uso	Freq. (%)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Agrotóxico	Classe de Uso	Freq. (%)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Atrazina	Herbicida	94	0.015	Iprovalicarbe	Fungicida	0	0.015
Simazina	Herbicida	89	0.015	Linurom	Herbicida	0	0.015
Propoxur	Inseticida	78	0.015	Malationa	Inseticida	0	0.015
Imidacloprido	Inseticida	67	0.015	Mecarbam	Inseticida	0	0.015
Carbendazim	Fungicida	56	0.015	Mepronil	Fungicida	0	0.015
Azoxistrobina	Fungicida	33	0.015	Metalaxil	Fungicida	0	0.015
Tiametoxam	Inseticida	33	0.015	Metconazol	Fungicida	0	0.015
Fipronil	Inseticida	28	0.015	Metiocarbe sulfona	Inseticida	0	0.015
Propiconazol	Fungicida	17	0.015	Metiocarbe sulfóxido	Inseticida	0	0.015
Tebuconazol	Fungicida	11	0.015	Metsulfurom metílico	Herbicida	0	0.015
Carbofurano	Inseticida	6	0.015	Mevinfós	Inseticida	0	0.015
2,4-D	Herbicida	0	0.150	Miclobutanil	Fungicida	0	0.015
Azinfós-etil	Inseticida	0	0.030	Monocrotofós	Inseticida	0	0.015
Azinfós-metil	Inseticida	0	0.015	Monolinurom	Herbicida	0	0.015
Bentazona	Herbicida	0	0.015	Oxamil	Inseticida	0	0.015
Bispiribaque-sódio	Herbicida	0	0.015	Paraoxon etílico	Inseticida	0	0.015
Bitertanol	Fungicida	0	0.030	Pendimetalina	Herbicida	0	0.015
Boscalida	Fungicida	0	0.015	Piraclostrobina	Fungicida	0	0.015
Bromoconazol	Fungicida	0	0.015	Pirazofós	Inseticida	0	0.015
Buprofezina	Inseticida	0	0.015	Piridafentona	Inseticida	0	0.015
Carbaril	Inseticida	0	0.015	Pirimetamil	Fungicida	0	0.015
Carborfuran-3-OH	Inseticida	0	0.015	Pirimicarbe	Inseticida	0	0.015
Carboxim	Fungicida	0	0.015	Pirimifós metílico	Inseticida	0	0.015
Cianazina	Herbicida	0	0.015	Profenofós	Inseticida	0	0.015
Clorimuron	Herbicida	0	0.030	Propizamida	Herbicida	0	0.015
Clorpirifós metílico	Inseticida	0	0.030	Quincloraque	Herbicida	0	0.015
Clorprofam	Herbicida	0	0.030	Quinoxifeno	Fungicida	0	0.015
Diazinona	Inseticida	0	0.015	Terbufós	Inseticida	0	0.030
Diclofluanida	Fungicida	0	0.015	Tetraconazol	Fungicida	0	0.015
Difenoconazol	Fungicida	0	0.015	Tiacloprido	Inseticida	0	0.015
Dimetoato	Inseticida	0	0.015	Tiodicarbe	Inseticida	0	0.015
Epoxiconazol	Fungicida	0	0.015	Tolclofós metílico	Fungicida	0	0.015
Fempropatrina	Inseticida	0	0.015	Triadimefom	Fungicida	0	0.015

Figura 5. Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras (n = 18) de águas na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

(Conclusão)

Agrotóxico	Classe de Uso	Frequência (%)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Agrotóxico	Classe de Uso	Frequência (%)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Femproprimorfe	Fungicida	0	0.015	Triadimenol	Fungicida	0	0.015
Fenarimol	Fungicida	0	0.015	Triazofós	Inseticida	0	0.015
Fentiona	Inseticida	0	0.015	Triclorfom	Inseticida	0	0.015
Fluquiconazol	Fungicida	0	0.015	Trifloxistrobina	Fungicida	0	0.015
Fluroxipir	Herbicida	0	0.015	Triflumizol	Fungicida	0	0.015
Flutolanil	Fungicida	0	0.015	Vamidotiona	Inseticida	0	0.015
Imazalil	Fungicida	0	0.015				

Na área em estudo, a maior aplicação de herbicidas ocorre no período da primavera (outubro a dezembro), quando se realiza o controle químico para eliminação das ervas concorrentes e/ou formação de palhada para a semeadura da soja e do milho e o transplante do fumo. Dentre essas culturas, a soja (transgênica) apresenta-se como a maior expressividade espacial, semeada entre os meses de outubro a dezembro, em sistema plantio direto. Os principais herbicidas utilizados são o glifosato e o 2,4-D, com destaque para o primeiro na cultura da soja e o segundo na cultura do milho. O milho é uma cultura muito expressiva na bacia hidrográfica na primavera/verão. Nessa cultura, após a emergência há uso generalizado da atrazina e da simazina, sendo que a simazina é aplicada nas áreas de lavouras em menor proporção que a atrazina.

A não detecção do 2,4-D ou a sua baixa frequência de detecção na rede de drenagem de áreas com histórico recente de uso, explica-se com base nas propriedades físico-químicas deste princípio ativo, descritas por Lewis et al. (2016), tais como tempo de meia vida curto (4,4 dias), elevada polaridade ( $K_{ow} -0,82$ ) e alta solubilidade ( $24.3 \text{ g L}^{-1}$ ). Isso indica que a transferência do 2,4-D para a rede fluvial está relacionada a pulsos de transporte em períodos logo após a sua aplicação e que o método de coleta direta da água nos rios não conseguiu detectar a pluma de contaminação naquele exato momento.

Primel et al. (2005) utilizaram os critérios de Goss para avaliar a capacidade do 2,4-D e de outros agrotóxicos utilizados na lavoura de arroz em contaminar as águas de superfície. Nesse trabalho, verificou-se baixo potencial de poluição da água de superfície pelo 2,4-D quanto aos parâmetros solubilidade em água e a capacidade de transporte em sedimentos. Porém, a frequência de detecção do 2,4-D, durante a safra de arroz de 2003/04 e 2004/05, foi

de 3 a 26% nas águas dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, dependendo da época de aplicação, do regime pluvial, do sistema de manejo e das propriedades físico-químicas (MARCHEZAN et al., 2010). Dessa forma, percebe-se que os estudos de contaminação dos ecossistemas aquáticos em bacias agrícolas, via de regra, apresentam heterogeneidade na gestão social do uso e manejo agrícola das terras, limitando o sistema de monitoramento em curso no Brasil.

A elevada ocorrência dos compostos triazínicos ( $\approx 92\%$ ) indica que, apesar destes serem utilizados em áreas restritas ao cultivo de milho, tais compostos estão sendo sistematicamente transportados para as águas de superfície. No Brasil, é possível afirmar que as diferentes regiões produtoras de milho (Sudeste), algodão (Centro-Oeste), cana-de-açúcar (Nordeste) e fumo (Sul) e que fazem uso desses herbicidas têm suas águas de superfície contaminadas pela atrazina e pela simazina (ARMAS et al., 2007; AZEVEDO et al., 2010; BECKER et al., 2009; MOREIRA et al., 2012). As propriedades físico-químicas como maior afinidade com a matéria orgânica ( $K_{ow}$  2,3–2,7) e menor solubilidade em água (3,5–5,0 mg L<sup>-1</sup>), descrita por Lewis et al. (2016), ratificam esse comportamento quando comparado ao 2,4-D.

A persistência da atrazina e de seus metabólitos no solo foi demonstrada na Alemanha por Jablonowski et al. (2009), nas camadas de 0 a 10 cm e de 55 a 60 cm mesmo após 22 anos de aplicação do agrotóxico. Esse estudo revela que, em áreas com histórico de uso das triazinas, há o potencial de contaminação das águas em diferentes tempos e muitos anos após seu uso. Da mesma forma, Bohn et al. (2011) demonstraram que, mesmo após a suspensão do uso das triazinas na União Europeia em 2004, os princípios ativos desse grupo e seus produtos de degradação foram detectados nas fontes de água utilizadas para o consumo humano na cidade de Luxemburgo. Por sua vez, Terzopoulou e Voutsas (2016) demonstraram a ocorrência da atrazina nas águas superficiais na bacia do rio Strymonas na região Norte da Grécia.

Quanto aos inseticidas foram detectados, nesse estudo, compostos do grupo químico dos carbamatos (propoxur e carbofurano), dos neonicotinóides (imidacloprido e tiametoxam) e do pirazol (fipronil) na água de pelo menos um ponto de amostragem. A maior ocorrência segue a sequência propoxur > imidacloprido > tiametoxam > fipronil > carbofurano.

Dentre os ingredientes ativos de uso agrícola, os neonicotinóides foram detectados na água de metade das amostras coletadas no Rio Guaporé e de seus efluentes. No Rio Grande do Sul, as ocorrências desses compostos nas águas rurais foram relacionadas à produção de tabaco, de milho e de arroz (BORTOLUZZI et al., 2007; BECKER et al., 2009; MARTINI et al., 2012). A ocorrência dos neonicotinóides em águas superficiais foi detectada na maioria

das amostras de água monitoradas nos EUA, Canadá, Irlanda, Brasil, Japão, Vietnã, Suíça, Suécia e Austrália (MORRISSEY et al., 2015).

Mundialmente, o consumo dos neonicotinóides tem avançado em mais de 120 países, nos últimos 20 anos, em substituição aos organofosforados e carbamatos (JESCHKE et al., 2011). No Rio Grande do Sul, o consumo aumentou sete vezes entre 2009 e 2014, com destaque para o imidacloprido (IBAMA, 2016). Essa substituição é técnica e de interesse das empresas em consequência do surgimento de resistência de pragas e da necessidade de substituir compostos que possuem ação por contato ou ingestão, por compostos sistêmicos que permanecem ativos por longos períodos na planta.

Tal contexto demonstra o risco potencial de ampliação da contaminação dos recursos hídricos pelos neonicotinóides, em especial ao imidacloprido, devido a três motivos: (i) tais ingredientes ativos foram detectados no período inicial de desenvolvimento das culturas com baixa frequência de aplicação; (ii) por serem aplicados desde o tratamento das sementes até o estágio de maturação fisiológica do grão; (iii) por terem o potencial e a recomendação técnica para substituição dos organofosforados, que ainda tem consumo sete vezes superior aos neonicotinóides, e dos carbamatos.

Os agrotóxicos fipronil e carbofurano, embora usados com menor frequência, foram detectados na água de muitas amostras. O fipronil tem registro no Brasil para aplicação no solo nas culturas de batata, da cana-de-açúcar e do milho. A aplicação foliar é permitida nas culturas do algodão, do arroz, da cana-de-açúcar, do eucalipto, do milho e da soja. Além disso, pode ser empregado no tratamento de sementes de arroz, de cevada, de feijão, de milho, de pastagens, de soja e de trigo. Já o carbofurano possui registro para aplicação no solo em culturas de algodão, de amendoim, do arroz, da banana, da batata, do café, da cana-de-açúcar, da cenoura, do feijão, do fumo, do milho, do repolho, do tomate e do trigo; e no tratamento de sementes de algodão, de arroz, de feijão, de milho e de trigo (AGROFIT, 2016).

No Brasil são poucos os estudos que avaliaram e detectaram a ocorrência do fipronil e do carbofurano nas águas de superfície. Porém, cabe ressaltar que todos os estudos revisados neste trabalho estão concentrados nos corpos hídricos que recebem as águas do cultivo do arroz irrigado na região Sul, não sendo encontrados estudos em outras condições de cultivo agrícola (CHICATI et al., 2012; MARCHEZAN et al., 2010; DEMOLINER et al., 2010; SILVA et al., 2009; GRÜTZMACHER et al., 2008).

A ocorrência do fipronil e de seus produtos de transformação (fipronil-dessulfínio e fipronil-sulfona) no ambiente aquático é motivo de preocupação, especialmente devido ao seu

potencial de bioacumulação e à predominância do produto de transformação, fipronil-sulfona já detectado em músculo e fígado de organismos aquáticos (MICHEL et al., 2016).

Nas águas do Rio Guaporé e de seus afluentes detectou-se até mesmo inseticida registrado para uso doméstico e veterinário (propoxur). Essa molécula esteve presente na água de 78% das amostras. O propoxur é um inseticida de amplo espectro que tem sido utilizado em termonebulizações para o controle dos vetores de doenças como a malária, a febre amarela e a dengue (GEBARA et al, 1988; OLIVEIRA et al., 2015), bem como no controle de pulgas, carrapatos, piolho e moscas em aves, gado e em cães. Assim, é provável que a origem do propoxur na rede fluvial do Rio Guaporé esteja relacionada a essas duas fontes: (i) aos programas de combate a endemias do governo brasileiro e (ii) às atividades pecuárias (tratamento da cama de aviário e dos bovinos), que ao lado da agricultura são atividades econômicas expressivas na bacia hidrográfica.

As propriedades físico-químicas descritas por Lewis et al. (2016) demonstram que o propoxur apresenta potencial elevado em migrar para as águas superficiais e de subsuperfície. Esse potencial lhe é conferido em função de sua baixa capacidade adsortiva aos coloides ( $K_{oc} = 30 \text{ mL g}^{-1}$  e  $\text{Log } K_{ow} = 0,14$ ), elevada solubilidade em água ( $1800 \text{ g L}^{-1}$ ) e sua persistência em decorrência de um tempo de meia vida de 180 dias. No Brasil, a ocorrência desse inseticida foi recentemente relatada nas águas de ambientes lóticos e lênticos e em peixes do Rio Uruguai – Rio Grande do Sul e do Rio São Francisco – Mina Gerais (OLIVEIRA et al., 2015; LORO et al., 2015).

A classe dos fungicidas foi detectada em 11 pontos de amostragens, sendo o carbendazim o contaminante de maior frequência, seguido da molécula de azoxistrobina. Os compostos propiconazol e tebuconazol (triazólicos) foram detectados em 3 e 2 pontos, respectivamente.

A ocorrência do carbendazim na rede fluvial do Rio Guaporé está relacionada ao cultivo da soja e mais diretamente ao seu emprego no tratamento das sementes. Essa afirmação é ratificada na observação de que a amostragem foi realizada durante a fase do ciclo de cultivo, que demanda menores pulverizações foliares para controle de doenças fúngicas e, pelo fato de o carbendazim não possuir registro para utilização nas lavouras de milho (BRASIL, 2016).

A soja e o trigo são os cultivos que apresentam maiores aplicações de fungicidas. Em função da ferrugem asiática, os compostos triazólicos e azoxistrobina são os ingredientes ativos de maior relevância (AZEVEDO et al., 2016). Entretanto, a menor frequência de detecção neste trabalho está relacionada ao período de amostragem não coincidente ao

período de maior demanda de aplicação (estádio reprodutivo) na soja, e em função das propriedades físico-químicas desses ingredientes ativos.

O agrotóxico carbendazim é o fungicida com maior potencial de ser detectado em amostras de água em função da sua baixa/moderada capacidade de ser adsorvido aos coloides ( $K_{\text{foc}}$  225), aos grupos lipídicos ( $K_{\text{ow}}$  1,48) e devido à sua elevada estabilidade em sofrer hidrólise. Ribeiro et al. (2013) atribuíram a detecção do carbendazim nas águas do Rio São Lourenço – Mato Grosso, a sua susceptibilidade de ser transportado pela ação da água da chuva, ou irrigação, via escoamento superficial e em função do seu elevado tempo de meia vida (350 dias). Já os triazóis apresentam comportamento inverso: elevada capacidade de adsorção aos coloides ( $K_{\text{foc}}$  769–2252) e aos grupos lipídicos ( $K_{\text{ow}}$  3,70–3,72), limitando sua detecção quando a matriz utilizada é a água. A azoxistrobina apresenta comportamento intermediário entre estes grupos e tem sido utilizada de modo a complementar, associada às aplicações dos triazóis.

No estado de São Paulo, o carbendazim foi detectado em 85% das amostras das águas de 13 rios e em 6% das amostras de água de consumo humano de nove cidades (MONTAGNER et al., 2014). O carbendazim também se encontra presente nos tecidos de peixes (músculos e vísceras) de alguns afluentes do Rio São Francisco em Minas Gerais, que fazem parte da dieta alimentar da população ribeirinha (OLIVEIRA et al., 2015).

Singh et al. (2016), ressaltam ainda em sua revisão que nos países desenvolvidos (Austrália e a maior parte da União Europeia, e em parte dos EUA) o uso do carbendazim é proibido, enquanto que, os dados do IBAMA (2016) mostram que o Brasil consumiu 5,1 mil toneladas desse princípio ativo em 2014.

Os agrotóxicos de maiores ocorrências na água do Rio Guaporé e seus afluentes também são aqueles com as maiores concentrações medianas e de maior variabilidade entre pontos amostrados (Figura 10). As concentrações medianas de atrazina e de simazina foram as mais elevadas entre os agrotóxicos presentes na água do Rio Guaporé e seus afluentes (0,68 e 0,19  $\mu\text{g L}^{-1}$ ); com maior variabilidade espacial, intervalo inter-quartil (IQR) 1,0 e 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e com 75% das concentrações acima de 0,38 e 0,09  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Quanto aos demais agrotóxicos, verificou-se que 75% dos valores encontrados estavam abaixo de: 0,08  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o carbendazim ( $n = 9$ ); 0,06  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o propoxur ( $n = 14$ ); 0,05  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o imidacloprido ( $n = 12$ ) e a tiametoxam ( $n = 6$ ); < 0,015  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a azoxistrobina ( $n = 6$ ), o fipronil ( $n = 5$ ) e o propiconazol ( $n = 3$ ).

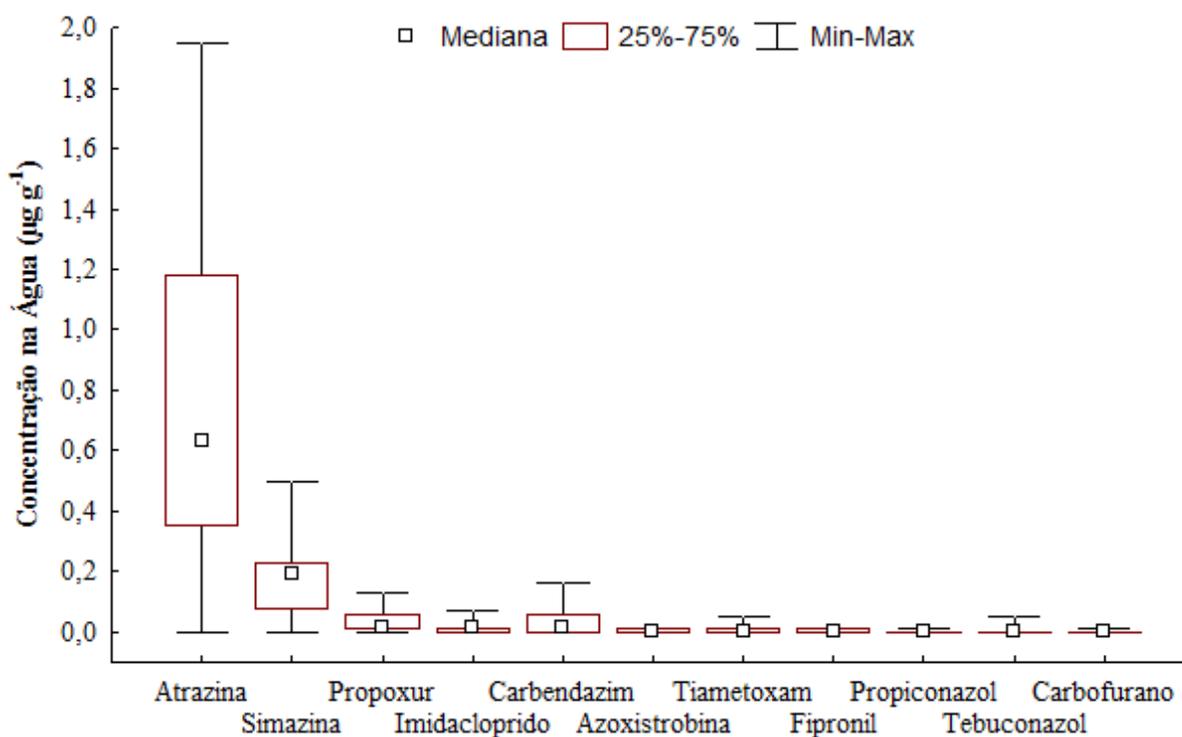


Figura 10. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos detectados, indicando as concentrações medianas, a amplitude inter-quartílica (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, em amostras de água de superfície na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Considerando a resolução do CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), 100% das amostras se enquadraram dentro dos limites permissíveis da ocorrência de agrotóxicos em águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, a recreação de contato primário, a irrigação e a aquicultura. A luz dos parâmetros estabelecidos na portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), essas amostras se enquadraram como água potável que não oferece risco a saúde humana.

Por outro lado, considerando os parâmetros estabelecidos pela Directiva nº. 98/83/ECC (CONSELHO DA COMUNIDADE EUROPEIA, 1998), 94% e 74% das amostras ultrapassaram a concentração máxima permitida para a concentração individual e total de agrotóxicos nas águas para o consumo humano, que são  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Comparando a legislação brasileira e a europeia verifica-se que a concentração de apenas um princípio ativo de agrotóxico permitido no Brasil, o glifosato, pode ser 1000 vezes superior à soma da concentração de todos os agrotóxicos quantificados nas águas da União Europeia para fins de avaliação da potabilidade. Isso claramente enquadra as pessoas dos países pobres e menos desenvolvidos como sendo de segunda categoria. Além

de todas as dificuldades econômicas que as impedem de ter vida digna, aceita-se o fato que podem consumir água que seria interdita a dessedentação de pessoas que vivem nesses países da Comunidade Europeia.

No Brasil existem 381 princípios ativos de agrotóxicos registrados para uso agrícola. Destes, apenas 30 possuem limites máximos regulamentados pela portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011). Os agrotóxicos propoxur, azoxistrobina, propiconazol, fipronil, imidacloprid e tiametoxam detectados neste trabalho estão entre os mais de 90% dos agrotóxicos comercializados no Brasil que não possuem limites de referência na água potável ou mesmo para o enquadramento das classes de uso da água (BRASIL, 2005).

A maior ou menor permissividade dos níveis de agrotóxicos nas águas destinadas ao consumo humano indica que os limites estabelecidos ainda são políticos e não técnicos. A legislação brasileira é permissivista e protege os produtores de agrotóxicos e os produtores agrícolas em detrimento aos mais de 85% dos brasileiros que não fazem parte dessas duas categorias. Aliás, os agricultores são ao mesmo tempo beneficiados pela lei e condenados por ela mesmo, porque além de sofrerem diretamente os efeitos do uso dos agrotóxicos também estão expostos a eles pelo consumo de água contendo vários princípios ativos.

Os agrotóxicos, em sua maioria, não ocorrem naturalmente nos ecossistemas, o que limita a sua mineralização rápida em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e por não apresentarem uma ação restrita aos organismos-alvo, podem comprometer o funcionamento desses ecossistemas e a qualidade de vida dos seres humanos.

Nessa perspectiva, os gestores públicos deveriam adotar o princípio da precaução, enquanto não se têm trabalhos conclusivos sobre o impacto dos agrotóxicos na saúde humana e no ambiente. A adoção do princípio da precaução, deve direcionar o desenvolvimento de sistemas de gestão de uso e manejo da terra mais eficazes na manutenção da qualidade dos ecossistemas aquáticos e na redução dos riscos potenciais da exposição aguda e/ou crônica aos diversos organismos, inclusive ao homem. Bem como, a seleção de princípios ativos de agrotóxicos de menor impacto ambiental.

#### *7.1.3.2 Efeito dos sistemas de uso e manejos do solo*

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da análise comparativa entre a região Norte e Sul da bacia hidrográfica pelo teste de Mann-Whitney  $U$  para cada agrotóxico. Verifica-se que não há diferença estatística a  $p < 0,05$  entre a distribuição das moléculas detectadas na rede fluvial do Norte sob influência do cultivo da soja e do milho em sistema plantio direto e as

moléculas detectadas na rede fluvial da região Sul sob influência do cultivo do milho e do fumo em sistema de cultivo convencional. De modo complementar a interpretação da análise univariada, verifica-se que, apesar de não haver diferenças estatísticas dentro de cada variável analisada, a observação da frequência de detecção dos princípios ativos dos agrotóxicos nas águas da região Norte foi menor que a frequência de ocorrência nas águas da região Sul, exceto para o tiametoxam e azoxistrobina.

Tabela 6. Resultados do teste Mann-Whitney U para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de populações (Norte e Sul) com igual distribuição associando aos valores das medianas e do intervalo inter-quartil (3º Quartil e 1º Quartil) nas águas da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Princípios Ativos	$\Sigma$ Rank NORTE	$\Sigma$ Rank SUL	U	Z	p-level	Frequência de Detecção Norte	Frequência de Detecção Sul
Atrazina	59,0	94,0	23,0	-1,25093	0,2110	100	100
Simazina	71,5	81,5	35,5	-0,04811	0,9616	100	100
Propoxur	67,0	86,0	31,0	-0,48113	0,6304	75	78
Imidacloprido	56,5	96,5	20,5	-1,49149	0,1358	62	78
Carbendazim	67,0	86,0	31,0	-0,48113	0,6304	50	55
Azoxistrobina	73,5	79,5	34,5	0,14434	0,8852	37	33
Tiametoxam	81,0	72,0	27,0	0,86603	0,3865	50	22
Fipronil	60,5	92,5	24,5	-1,10659	0,2685	12	44
Propiconazol	68,5	84,5	32,5	-0,33679	0,7363	12	22
Tebuconazol	64,0	89,0	28,0	-0,76980	0,4414	0	22
Carbofurano	68,0	85,0	32,0	-0,38490	0,7003	0	11

Embora o teste de Mann-Whitney *U* tenha demonstrado que as populações avaliadas são estatisticamente semelhantes, verifica-se na Figura 11 que as águas da região Sul apresentaram concentrações medianas superiores as águas da região Norte, como verificado para os agrotóxicos atrazina (0,90 e 0,55  $\mu\text{g L}^{-1}$ ); simazina (0,21 e 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ ); carbendazim (0,06 e 0,05  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), imidacloprido (0,05 e 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ ); tiametoxam (0,03 e 0,015  $\mu\text{g L}^{-1}$ ); e propoxur (0,06 e 0,05  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Ainda nessa figura têm-se que 75% das águas do Rio Guaporé e de seus afluentes apresentaram valores da atrazina e da simazina superior ao limite de detecção. Entretanto, os valores do primeiro quartil para esses agrotóxicos foram mais elevados na região Sul em contraste com a região Norte. A tendência de valores mais

elevados na região Sul também foi demonstrada pelos valores do terceiro quartil para a maioria das moléculas detectadas, a exceção da simazina e do carbendazim.

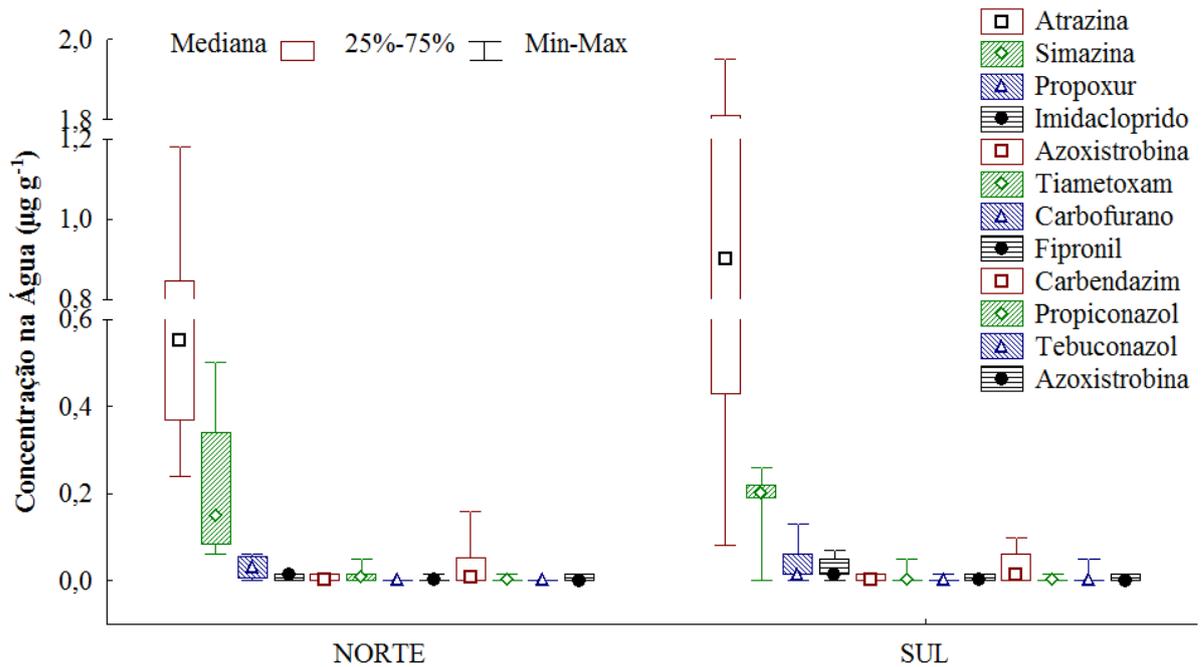


Figura 11. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos detectados, indicando as concentrações medianas, a amplitude inter-quartílica (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, em amostras de água de superfície na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Na região Sul dessa mesma bacia hidrográfica, Tiecher (2015) demonstrou que embora haja a predominância de relevos mais acentuados, solos rasos e manejados de modo convencional que favorecem a atuação do processo erosivo, a presença de extensas áreas de vegetação mata ciliar e a heterogeneidade das áreas de lavouras na paisagem diminui a conectividade das lavouras com a rede de drenagem. De modo similar Bortoluzzi et al. (2006), monitorando pequenas bacias hidrográficas no Rio Grande do Sul, verificaram nas sub-bacias com predominância de vegetação nativa próxima aos córregos, a tendência do amortecimento do processo de transferência dos princípios ativos de agrotóxicos às águas superficiais. Deste modo, atribui-se como principal motivo para a região Sul apresentar concentrações mais elevadas de agrotóxicos (atrazina, simazina e carbendazim) o fato de 55% dos pontos dessa região receberem contribuições de outras regiões a montante.

Na região Norte, 72% da área é cultivada com soja e milho transgênicos na primavera/verão em sistema plantio direto, com aplicações massivas de herbicidas e de fungicidas principalmente (Figura 12). Em sua maior parte, são glebas que se estendem às

áreas de extravasamento dos canais fluviais, com presença inexpressiva de mata ciliar e ausência total de práticas mecânicas de contenção do transporte dos sedimentos e das águas via escoamento superficial aos rios. Entretanto, cabe ressaltar que tais características não se restringem à bacia hidrográfica do Rio Guaporé. Estima-se que apenas 3% das áreas sob sistema plantio direto apresentam barreiras físicas para conter o processo erosivo gerado pelo escoamento superficial (DERNADIM et al., 2008).

Outros fatores como a baixa densidade de palhada para a cobertura do solo, o aumento da compactação do solo pelo tráfego das máquinas, a ausência ou inexpressividade de áreas de amortecimento como as matas ciliares, a drenagem de áreas de banhado e o mal ordenamento do uso da terra, tem favorecido o processo erosivo mesmo no sistema plantio direto, aumentando a descarga de águas e sedimentos carregados por nutrientes e contaminantes orgânicos nas redes fluviais brasileiras (DIDONÉ et al., 2014; TIECHER, 2015; MERTEN et al., 2015; PELLEGRINI et al., 2010).

A análise de correlação de Spearman (Tabela 7) não revelou qualquer relação entre as classes de relevo, a percentagem de lavouras e de florestas com os teores de agrotóxicos nas águas. No entanto, revelou correlações positivas e significativas ( $p < 0,05$ ) entre a área de captação do ponto amostrado e os teores de imidacloprido (0,85), de propoxur (0,63), de carbendazim (0,63) e da atrazina (0,58), indicando que quanto maior for a área de contribuição da sub-bacia maior a contaminação dos recursos hídricos por estes compostos. Por outro lado, demonstram que o uso da percentagem de área sob lavoura e/ou floresta, assim como a percentagem de classes de relevo não são suficientes para indicar causas-efeito em estudos de transferência de agrotóxicos polares para os recursos hídricos.

Tabela 7. Correlação Ordinal de Spearman para atributos da paisagem e concentrações de agrotóxicos dos 18 pontos amostrados na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Princípio Ativo	Área de Captação	Área de Floresta	Área de Lavoura	Classes de Declividade				
				0-3%	3-12%	12-20%	20-45%	>45%
Atrazina	<b>0.58*</b>	-0.12	0.12	-0.19	-0.25	-0.08	0.34	0.39
Simazina	0.36	-0.40	0.41	0.03	0.04	-0.04	0.08	0.21
Propoxur	<b>0.63**</b>	-0.09	0.05	0.27	0.07	0.10	-0.15	-0.09
Imidacloprid	<b>0.85***</b>	-0.15	0.14	-0.07	-0.18	0.11	0.23	0.38
Carbendazim	<b>0.63**</b>	-0.28	0.23	0.12	0.01	0.26	0.01	0.04

\* $p < 0,05$ ; \*\* $p < 0,01$ ; \*\*\* $p < 0,001$

Pellegrini et al. (2010), em bacia hidrográfica com predomínio de cultivo de fumo, também verificaram a baixa relação entre as percentagens de uso da terra e a transferência de sedimentos e de fósforo para os ecossistemas aquáticos, destacando o ordenamento do uso nas diferentes paisagens da bacia hidrográfica como de maior relevância.



Figura 12. Imagens digitais das áreas de captação amostradas na região Norte (a esquerda) e da região Sul (a direita) da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, RS – Brasil.

Dessa forma, nenhuma das abordagens estatísticas (Teste de Mann-Whitney  $U$ , box-plot, e correlação de Spearman) utilizadas para avaliar a interferência entre os sistemas de manejo agrícola na região Norte (sistema plantio direto) e na região Sul (sistema de cultivo convencional) foi adequada na discriminação da contaminação das águas da rede fluvial.

Em decorrência da limitação das análises estatísticas univariadas (Mann-Whitney  $U$  e Correlação de Spearman), utilizou-se a análise de componentes principais como ferramenta multivariada.

Ao submeter os dados a análise de componentes principais, evidenciou-se que as duas primeiras componentes representam 73,1%, da variância dos dados. Os princípios ativos de maior relevância na primeira componente são o imidacloprido e a atrazina com comunalidades 0,76 e 0,71, respectivamente. Enquanto que, o princípio ativo de maior relação com a segunda componente foi a simazina, possuindo comunalidade de 0,75. De modo, que o imidacloprido é principal elemento para descrever a contaminação da água do Rio Guaporé e de seus afluentes e está fortemente relacionado a área de contribuição do local amostrado. As demais componentes principais não apresentaram relações relevantes com os atributos da paisagem (Figura 13).

A análise dos componentes principais possibilitou distinguir os locais do Rio Guaporé e de seus afluentes com maior ou menor contaminação por agrotóxicos das águas. A área de menor contaminação é representada por 50% dos pontos da sub-bacia hidrográfica do Arroio Marau, 75% dos pontos da sub-bacia hidrográfica do Rio Capingui e 100% dos pontos da sub-bacia hidrográfica do Arroio Lajeado Carazinho. Em contraste, a área de maior contaminação é constituída por 100% dos pontos amostrados no Rio Guaporé, pelos exutórios da sub-bacia hidrográficas do Rio Capingui e do Arroio Lajeado, bem como pelos pontos monitorados a montante da sub-bacia do Arroio Marau.

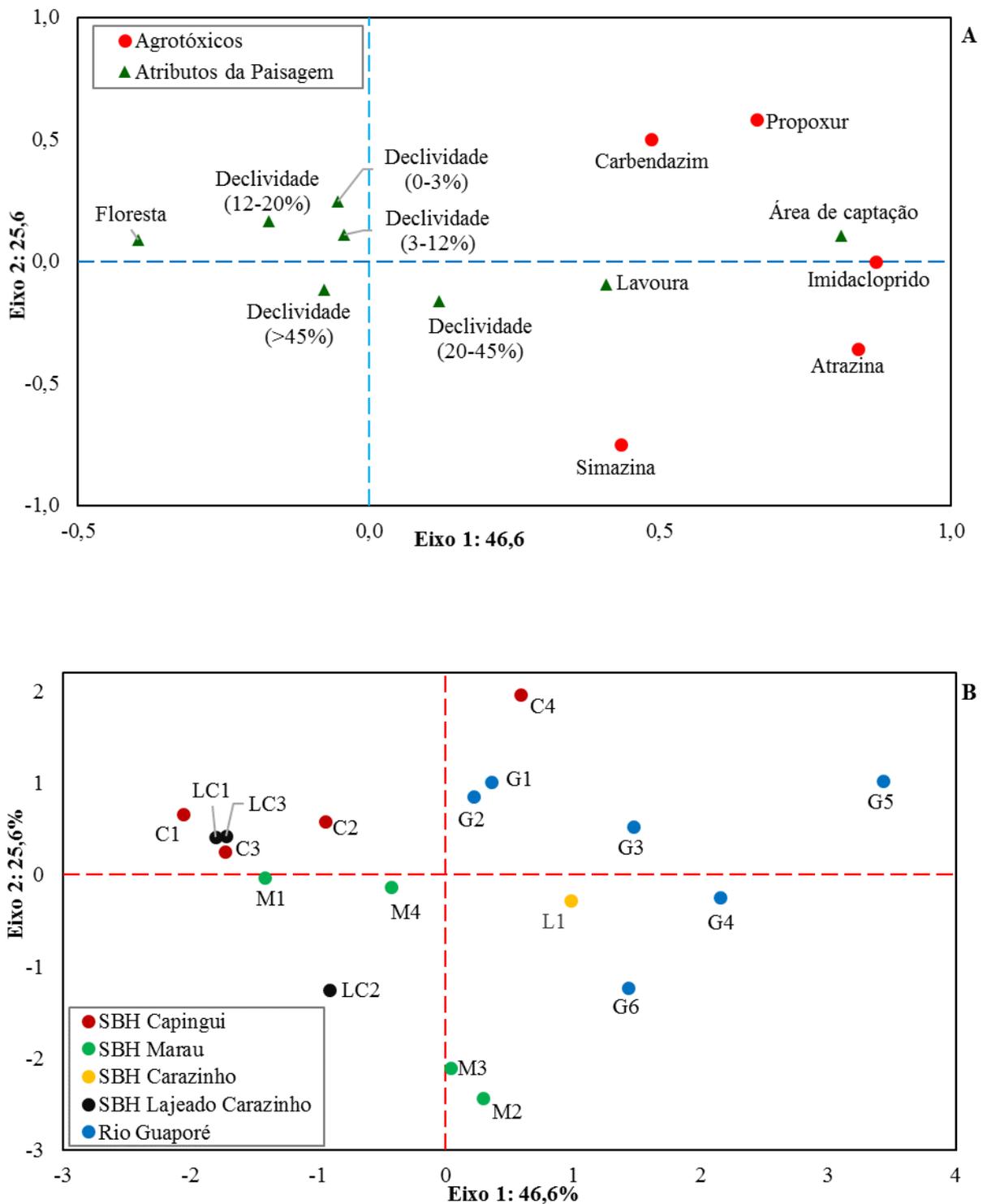


Figura 13. Relação entre a 1ª componente principal (Eixo 1) e a 2ª componente principal (Eixo 2), dos agrotóxicos em amostras de água e dos atributos da paisagem (A); e entre os pontos amostrados (B), no mês de dezembro na bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS.

Ainda foi possível distinguir três grupos com maior nível de contaminação: Grupo da Atrazina e do Imidacloprido, representado pelas amostras G3, G4, G5 e L1; Grupo da Simazina, composto pelas amostras M2 e M3 da bacia hidrográfica do Arroio Marau; Grupo do Carbendazim e Propoxur, representado pelos pontos exutório da sub-bacia do Rio Capingui e por dois locais a jusante do exutório do Rio Guaporé.

A amostragem ativa não permitiu distinguir o efeito dos sistemas de manejo agrícola na contaminação das águas do Rio Guaporé e de seus afluentes. Ratificou que existe a tendência de maior contaminação por agrotóxicos no Rio Guaporé, aumentando no sentido do fluxo de água. Porém, diferentemente das ferramentas multivariadas permitiu identificar pontos de maior contaminação e os principais contaminantes para cada sítio de amostragem e por grupo de sítios.

#### **7.1.4 Conclusões**

A atrazina, a simazina, o carbendazim, a azoxystrobina, o tiametoxam, o imidacloprid, o fipronil, o propoxur e o carbofurano estão contaminando as águas do Rio Guaporé e de seus afluentes, afetando a saúde do ecossistema aquático e a qualidade da água ofertada a população urbana.

As águas do Rio Guaporé enquadram-se, diante dos elevados valores permissíveis de agrotóxicos, como água potável para o Ministério da Saúde, e como água de classe 1 pelo CONAMA, destinada ao consumo humano após tratamento simplificado e à proteção das comunidades aquáticas.

A amostragem ativa demonstrou-se ineficiente para diferenciar os efeitos dos sistemas de manejo agrícolas na contaminação das águas entre a região Norte e a região Sul da bacia hidrográfica do Rio Guaporé.

As águas do Rio Guaporé estão integrando a contaminação dos seus afluentes e aumentando sua contaminação no sentido do fluxo da água.

## 7.2 USO DE AMOSTRADORES PASSIVOS COMO ESTRATÉGIA DE MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE RIO.

### 7.2.1 Introdução

Globalmente, 4,6 milhões de toneladas de agrotóxicos são aplicados anualmente no ambiente. Entretanto, apenas 1% do que é aplicado atinge os organismos-alvo. Os 99% restantes atingem o solo, os recursos hídricos, a atmosfera e finalmente são absorvidos por organismos não alvos (ZHANG et al., 2011). O transporte dos agrotóxicos das áreas de aplicação para outros ambientes é essencialmente realizado pela água, através de fluxos preferenciais e/ou escoamento superficial. Como resultado tem-se a ocorrência dos agrotóxicos, especialmente aqueles polares e altamente solúveis, nas águas de superfície e de subsuperfície (MASIÁ et al., 2013).

A ocorrência desses compostos no ambiente aquático tem sido bastante relatada em diferentes países (SCHREINER et al., 2016; MICHEL et al., 2016; MASIÁ et al., 2013; RABIET et al., 2010; BORTOLUZZI et al., 2007). Entretanto, os mesmos quase sempre apresentam baixas frequências de detecção, inclusive em concentrações inferiores a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  tornando necessária a utilização de métodos e equipamentos sensíveis que permitam atingir baixos limites de detecção (TERZOPOULOU e VOUTSA, 2016).

De acordo com Petty et al. (2004), quase todos os métodos analíticos e técnicas de amostragem ativa das águas de superfície apresentam capacidade limitada em fornecer uma avaliação holística da exposição aos agrotóxicos. Rabiet et al. (2010) ratificaram que a amostragem ativa não foi adequada para a avaliação precisa do nível de exposição aos agrotóxicos em águas de superfície, ao longo de um ano de monitoramento no sistema hidrodinâmico do Córrego de Morcille – França. Os autores verificaram que houve a subestimação da concentração e do fluxo do diuron.

Tais fatos são preocupantes sob diversos contextos. Sob a ótica da segurança alimentar, visto que os sistemas de monitoramento, quando existem, podem não assegurar a qualidade da água que está sendo distribuída para a população, aumentando a exposição a compostos com potencial cancerígeno, desregulador endócrino e outros danos à saúde. Sob a ótica da proteção do pleno funcionamento dos ecossistemas, visto que assim como nos seres humanos os macro e microrganismos devem sofrer alterações funcionais; e sobre a perspectiva da escassez da água doce de qualidade frente aos cenários das mudanças

climáticas no ciclo hidrológico, da relação disponibilidade de água doce × população, aumento do consumo per capita e do aumento da população mundial.

De modo que é imperativo a adoção de sistemas de monitoramento mais eficazes e eficientes na avaliação da qualidade das águas, da adoção de práticas como menor potencial poluidor e de legislação adequada que assegure a segurança social e ambiental, reduzindo, conseqüentemente, os gastos públicos e as crises decorrentes pelo acesso a água de qualidade.

Petty et al. (2004) ressaltam que os sistemas de monitoramento com amostragem ativa: (i) não possuem representatividade temporal, portanto apresentam são incapazes de estabelecer relação causa e efeito biológico e de assegurar o estado da qualidade da água para além do exato momento de amostragem; e que (ii) os sistemas de detecção e quantificação, ainda apresentam baixa capacidade de rastrear a ocorrência da poluição difusa que se encontra em escala de nanogramas por litro.

O amostrador integrador químico orgânico polar (*“Polar Organic Chemical Integrative Sampler”* – POCIS) é um dos amostradores passivos que tem sido utilizado com sucesso frente as limitações apresentada por Petty et al. (2004) no monitoramento da qualidade das águas superficiais em diversos países, em especial nos Estados Unidos e na França, destacadamente na detecção e na concentração de agrotóxicos, de fármacos, de retardantes de chama, entre outros (ALVAREZ et al., 2014; POULIER et al., 2014; BAYEN et al., 2014). Entre os anos de 2004 e 2011 mais de 300 compostos individuais foram analisados empregando o POCIS, sendo 103 princípios ativos de agrotóxicos, entre os quais a atrazina e a simazina foram os mais recorrentes (HARMAN et al., 2012).

No presente estudo, utilizou-se o POCIS para monitorar a contaminação por agrotóxicos na rede fluvial de uma bacia hidrográfica agrícola representativa da região do Planalto do estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

## **7.2.2 Material e Métodos**

### *7.2.2.1 Locais de amostragem*

Foram selecionados 18 pontos de amostragem localizados nas sub-bacias hidrográficas do Rio Capingui (C1, C2, C3 e C4); do Arroio Marau (M1, M2, M3 e M4); do Arroio Lajeado Carazinho (LC1, LC2 e LC3); e do Arroio Lajeado (L1); e no curso principal do Rio Guaporé (G1, G2, G3, G4, G5 e G6). Segue abaixo a descrição de cada ponto e sua localização na figura 14.

- C1 - Ponto localizado na Floresta Nacional de Passo Fundo – Flona, mais precisamente no Córrego João de Barro, classificado como rio de 1ª ordem afluente do Rio Capingui. A área de captação deste ponto é 1,3 km<sup>2</sup> recoberta por Araucárias (*Araucaria angustifolia* Kuntze); Eucalipto (*Eucalyptus* sp); Pinus (*Pinus elliotti*) e Floresta Ombrófila e Mista. Entretanto há estradas não pavimentadas que perpassam a área de captação, estabelecendo conectividade as áreas de lavoura do entorno da Flona com o Córrego João de Barro.
- C2 - Localizado 600 m a jusante do vertedouro da barragem do Rio Capingui. A bacia de captação desse ponto é de 123 km<sup>2</sup> sendo que o barramento limita fluxo de água e sedimento em aproximadamente 95% da área antes de fluir para o ponto C2. A presença da mata ciliar é restrita entre 15 e 60 m de largura, sendo margeada pelas lavouras manejadas em SPD. As lavouras de soja e de milho na primavera/verão e da aveia e do trigo no outono/inverno ocupam 64% da área. Nessa região o criatório de aves e suínos é inexpressível, porém apesar de limitada se tem a presença dos bovinos. As estradas presentes nessa região canalizam o escoamento superficial diretamente para a rede fluvial.
- C3 - Compreende o 2º ponto amostrado no Rio Capingui situado a 17 km da barragem do Rio Capingui. A bacia de captação desse ponto é 201 km<sup>2</sup>. Ao longo desse rio a mata ciliar possui um comprimento de 15 m nas duas margens, e não se percebe nenhuma zona de amortecimento nas linhas de drenagem. As lavouras ocupam 69% da área e são manejadas em SPD com soja e milho na primavera/verão e aveia/trigo no outono/inverno. Diferentemente dos demais pontos localizados no Rio Capingui o cultivo do milho próximo a este ponto é de maior expressividade. Nessa região da bacia do Rio Capingui o cultivo do milho, a criação de aves e suínos em sistemas integrados, e a criação de bovinos são superiores aos demais pontos. Verifica-se uma ampla rede de sistemas de drenagem das áreas de várzeas e os processos erosivos em sulcos, canalizando as águas e sedimentos para Rio Capingui e seus afluentes.
- C4 - Compreende o exutório do Rio Capingui, situado a 26 km da barragem e integrando 267 km<sup>2</sup>. As lavouras ocupam 71% da área e a mata ciliar mantém-se restrita a 15 m de comprimento. O sistema de cultivo é semelhante ao do ponto C3, porém os sistemas de drenagem são menos perceptíveis. A criação animal está mais voltada para a avicultura e a bovinocultura.

- M1 - Está situado a montante do perímetro urbano do município de Marau no Arroio Cestiado, afluente da margem oeste do Arroio Marau. Esse ponto tem 13,4 km<sup>2</sup> de área de captação, a distância entre o rio e as lavouras é restrita à presença de 15 m de mata ciliar em ambas as margens. A atividade agropecuária é desenvolvida em 72% da área. A produção de soja e do milho é realizada na primavera/verão em SPD e em sucessão no outono/inverno é realizado o plantio da aveia/avevém para formação de pastagem para o bovino leiteiro. Os sistemas de criação estão voltados para a produção de leite bovino e criação de aves em sistema de integração.
- M2 - Localizado no Arroio Marau, a montante 3,5 km da confluência com Arroio Cestiado, essa bacia drena 165 km<sup>2</sup>. No terço inferior dessa área de contribuição há presença de fragmentos de florestas entre as áreas de lavouras, diferentemente do que ocorre nos dois terços superiores que apresentam maior uniformidade na espacialização das lavouras. A mata ciliar está presente nas duas margens, porém em sua maioria não ultrapassa os 15 m de largura. As principais atividades agropecuárias são a criação de aves e a bovinocultura, e o cultivo em SPD da soja e do milho na primavera/verão, da aveia/avevém no outono/inverno. Nessa região o cultivo da aveia é predominantemente para pastejo, e destaca-se também áreas com o plantio de milho para produção de grãos e silagem. Cabe destacar que a 3 km deste ponto há o sistema de captação de água, operado pela Corsan, para o abastecimento de 31.000 habitantes da cidade de Marau. Deste arroio são bombeados até 300 L/s para a estação de tratamento do tipo convencional.
- M3 - Localizado no Arroio Marau a 10 km do ponto M2 a jusante da área urbana de Marau, totalizando uma área drenada de 227 km<sup>2</sup>. Esse ponto recebe o lançamento do esgotamento industrial, pluvial e cloacal da cidade que não possui sistema de tratamento de esgoto. E as descargas oriundas das atividades agropecuárias das áreas localizadas na margem leste e ao norte. As atividades agropecuárias se assemelham as representativas do ponto M2.
- M4 - Situa-se no Arroio Marau, a 0,9 km da confluência com o Rio Capingui e a 23 km do ponto M2, compreendendo o exutório dessa bacia hidrográfica e drenando 256 km<sup>2</sup>. As margens deste ponto têm áreas de soja e de milho cultivada em SPD na primavera /verão, e no inverno se cultiva aveia. A criação de gado leiteiro, e a criação de aves em sistema integrado fazem parte das principais atividades agrícolas.
- LC1 - Situado no Arroio Lajeado Carazinho, possui área de drenagem de 30 km<sup>2</sup>. No terço superior dessa área de captação o relevo é menos declivoso e ainda é possível encontrar

áreas cultivadas por soja. No entanto predomina o cultivo do milho e do fumo o uso do solo é bastante heterogêneo áreas expressivas de mata ciliar, do cultivo do fumo e do milho manejado em plantio convencional. No inverno as áreas ficam em pousio com aveia ou sob pastejo. A presença da soja é mais restrita. A área total cultivada corresponde a 40%.

- LC2 - Situa-se em um tributário a 0,2 km do Arroio Lajeado Carazinho. Sua área de captação é de 3,2 km<sup>2</sup> em formato de vale em V, e esta possui 32% de sua área ocupada por lavouras de fumo e de milho na primavera/verão, e no inverno permanece em pousio com a aveia. As lavouras encontram-se situadas no terço médio da vertente entre a mata ciliar de 15 a 60 m e o terço superior é recoberto por floresta.
- LC3 - Localizado no Arroio Lajeado Carazinho, a 2,7 km do Rio Guaporé e a 3,2 km do ponto LC1, possui uma área de contribuição de 39 km<sup>2</sup>. No entorno desse ponto predomina o cultivo do milho e do fumo em plantio convencional, e a criação de suínos e bovinos. De modo geral, 40% da área é ocupada por lavouras e as margens do rio estão recobertas por florestas. Entretanto, há presença de clareiras próximas as margens do rio onde se cultiva o milho. O fumo em sua maior parte está localizado na parte superior da encosta.
- L1 - Situa-se no exutório do Arroio Lajeado, 2 km do Rio Guaporé, drenando uma área de 144 km<sup>2</sup>. Nesta bacia 50% das terras estão sob cultivo. A presença da mata ciliar e de fragmentos de floresta é bastante expressiva nos dois terços inferiores do rio principal. Entretanto, a agricultura é praticada de forma mais intensiva nas bacias de cabeceiras, onde as lavouras de milho, fumo e de soja margeiam os córregos. Ainda nessa região é possível verificar a criação de aves em sistemas de integração.
- G1 - Rio Guaporé situado 1,2 km, a jusante, da confluência do Rio Capingui com o Arroio Marau. Essa área integra as pressões antrópicas das duas sub-bacias hidrográficas, totalizando 542 km<sup>2</sup>. Nas suas margens os sistemas de cultivo e de criatórios são semelhantes ao C4 e ao M3, sendo que a área de mata ciliar se mantém com largura de 15 m.
- G2 - Situado no Rio Guaporé a 50 km do ponto G1, drenando uma área de 1442 km<sup>2</sup>. Ao longo desses 50 km a largura da mata ciliar nas duas margens mantêm-se em 15 m. Nessa região há contribuições dos afluentes que perpassam pelas cidades de Montauri, Camargo, Vila Maria, Nova Alvorada e Santo Antônio do Palma. O cultivo da soja e do milho é realizado em 67% da área em SPD, sendo que nas áreas mais próximas desse

ponto o cultivo do milho é intensificado no espaço e no tempo. No outono/inverno as áreas são cultivadas com aveia para a formação de pastos. A criação de gado leiteiro também é intensificada nessa área. Próximo ao ponto percebe-se que as lavouras estão fragmentadas entre as áreas de florestas.

- G3 - Situado no Rio Guaporé a 55 km do ponto G1. Este ponto recebe as águas do Arroio Lajeado Carazinho ampliando sua área para 1505 km<sup>2</sup>. A largura da mata ciliar entre este ponto e o G2 é, via de regra, superior a 60 m. Na vertente verifica-se fragmentos de lavouras intercalados com áreas de florestas. Área cumulativa de lavoura é de 66% sendo que as áreas sob cultivo de milho sobrepõem as áreas cultivadas pelo fumo e pela soja. O SPD no entorno desse ponto é inexistente ficando restrito aos topos das coxilhas.
- G4 - Localiza-se no Rio Guaporé, a 71 km do G1, a montante da confluência com o Arroio Carazinho. A área de entorno é bastante declivosa, e em sua maior parte recoberta pela mata ciliar com largura frequentemente superior a 100 m. O uso da terra, no entorno do ponto, forma um verdadeiro mosaico de florestas, plantios de erva-mate, fumo e milho em plantio convencional integrando os 1697 km<sup>2</sup> de área de captação. Nas proximidades desse ponto o criatório de animais é de menor expressividade. Porém o gado leiteiro ainda sobressai sobre as demais criações.
- G5 - Localizado no Rio Guaporé, a 73 km do G1, a jusante da confluência com o Arroio Carazinho. A área do entorno do ponto apresenta características semelhantes ao do entorno do ponto G4, porém recebe as influências das atividades antrópicas desenvolvidas na bacia hidrográfica do Arroio Carazinho apresentada no ponto LC3, totalizando 1850 km<sup>2</sup>.
- G6 - Situa-se no Rio Guaporé a 75 km do ponto G1. É o ponto de monitoramento mais a jusante na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, integra 1853 km<sup>2</sup>. As características das áreas do entorno desse ponto se assemelha as do ponto G5 e G4.

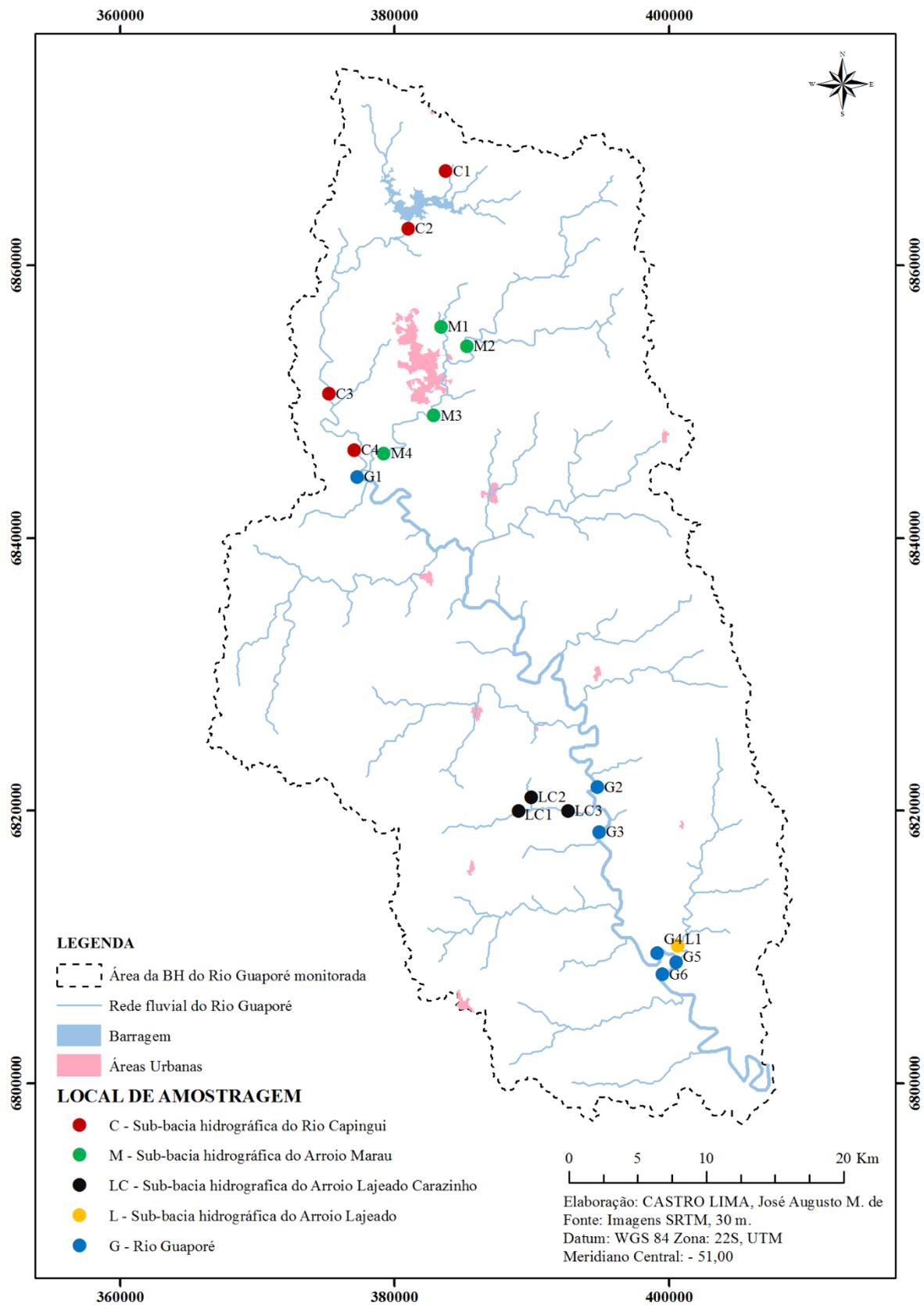


Figura 14. Localização dos pontos amostragens nos afluentes e no rio Guaporé, RS – Brasil. *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*

Foram montados 18 dispositivos de monitoramento (POCIS). As anilhas foram confeccionadas em aço inox 316 com as seguintes dimensões:  $102 \times 54 \times 3,0$  mm de diâmetro externo, interno e espessura; contendo cinco furos de 7 mm, sendo dois no eixo central à 6 mm da borda interna e três em formato de triângulo equilátero com 67,5 mm de lado (Figura 15). Utilizou-se a membrana filtrante de Polietersulfona SUPOR<sup>®</sup>, com poros de  $0,1 \mu\text{m}$  e 90 mm de diâmetro. O meio sequestrante dos princípios ativos de agrotóxicos nas águas foi contituído por 200 mg da resina OASIS<sup>®</sup> HLB com diâmetro de partícula  $30 \mu\text{m}$ , com características hidrofílicas/lipofílicas.



Figura 15. Anilhas de aço inox para fixação da membrana e do adsorvente visando a retenção dos agrotóxicos

Esses dispositivos foram instalados nos pontos de amostragem entre os dias 03 e 05 de junho de 2015, fixados de modo a ficarem submersos durante o período de amostragem e protegidos por uma caixa de ferro com tela de alumínio, de modo a permitir o fluxo d'água e atuar como barreira física contra galhos e pedras (Figura 16). Após quatorze dias de exposição no campo os dispositivos foram coletados, limpos, acondicionados envoltos por folhas de alumínio, dispostos em sacos plásticos em caixa térmica com gelo e transportados ao laboratório.



Figura 16. Sistema POCIS pronto para ser afixado no meio aquático.

### 7.2.2.3 Procedimento Analítico

No laboratório, o material adsorvente foi transferido para cartuchos com auxílio de jatos de água ultrapura, secos a vácuo e sob fluxo de  $N_2$ , com posterior pesagem e armazenamento à  $-20^\circ C$ .

A eluição dos cartuchos foi realizada no sistema AutoTrace™ 150 Solid-Phase Extraction (SPE) da Thermo Scientific™ Dionex™, com metanol. Os extratos obtidos foram evaporados sob fluxo de  $N_2$  e, em seguida, reconstituídos em 500  $\mu L$  de uma mistura de metanol:água (10:90; v/v). Para fins de quantificação adotou-se o método da curva padrão com todos os princípios ativos de agrotóxicos estudados nas concentrações de 0, 5, 10, 15 e 20  $\mu g L^{-1}$  da mistura de metanol:água (10:90; v/v).

Utilizou-se sistema de cromatografia líquida de ultra alta performance (UHPLC), com fonte de ionização por eletronebulização, acoplada a espectrômetro de massas do tipo quadrupolo-tempo de voo (Q-TOF) (Bruker). Para cada extrato houve três injeções de 20  $\mu L$  no modo positivo e negativo. O processamento e o tratamento dos dados foram realizados utilizando o software Compass Data Analysis 4.2 e Target Analysis (Bruker).

A concentração dos princípios ativos de agrotóxicos no adsorvente foi realizada pelo ajuste do modelo linear entre a concentração dos padrões utilizados e a área do pico de cada injeção para cada princípio ativo detectado.

#### *7.2.2.4 Princípios ativos*

Foram analisados 23 princípios ativos: 2,4-D, atrazina, boscalida, carbendazim, clorotoluram, clorpirifós, deetil-atrazina, dicamba, epoxiconazol, imidacloprido, simazina, tebuconazol, nicosulfurom, MCPA, metconazol, mesosulfurom-metílico, mesotriona, iodosulfurom-metílico-sódico, procloraz, prosulfurom, protioconazol, isoproturom, tifensulfurom-metílico.

#### *7.2.2.5 Tratamento estatístico*

O teste Kolmogorov-Sminorv & Liliefors foi utilizado para avaliar se as concentrações dos princípios ativos apresentavam distribuição normal. Como os resultados não apresentaram distribuição normal utilizou-se como medida de posição a mediana, e como medidas de dispersão os quartis superior e inferior; amplitude interquartílica; valores máximos e mínimos.

A hipótese de que os sistemas de uso e manejo da terra praticados na região Norte e Sul da bacia hidrográfica contribuem de forma diferenciada para a contaminação dos ecossistemas aquáticos por agrotóxicos, foi avaliada estatisticamente pelo teste não paramétrico Mann-Whitney *U*.

A relação de causa-efeito entre os atributos da paisagem com as concentrações de princípios ativos foi avaliada pelo coeficiente de correlação de Spearman e pela análise de componentes principais. A análise de componentes principais, também, foi utilizada para reduzir a dimensionalidade dos dados, de modo que caracterizassem o máximo possível da variação do conjunto dos dados, bem como na discriminação/separação das amostras ao longo dos seus eixos. Para a execução dos procedimentos estatísticos e elaboração dos gráficos foi utilizado o programa STATISTICA 7.0.

### 7.2.3 Resultados e Discussão

#### 7.2.3.1 Ocorrência e Concentração

A utilização do adsorvente Oasis<sup>®</sup> HLB no POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Samplers*) permitiu a detecção de 2,4-D, atrazina, deetilatrazina, simazina, carbendazim, epoxiconazol, tebuconazol e imidacloprido na água do Rio Guaporé e de seus afluentes. A água de todos os locais amostrados apresentou a presença de pelo menos quatro dos 23 princípios ativos de agrotóxicos avaliados. O POCIS permitiu evidenciar que: (i) os princípios ativos de agrotóxicos, mesmo após meses de sua utilização, têm sido transferidos para os ecossistemas fluviais; (ii) a ocorrência de princípios ativos não detectados, durante o período de maior consumo, nas águas amostradas pelo método tradicional, conforme apresentado no item 7.1.

Essas evidências são suportadas por Poulier et al. (2014) que compararam a frequência de quantificação entre os sistemas de monitoramento nacional francês, pelo método da amostragem instantânea, com a utilização do POCIS para 17 princípios ativos de agrotóxicos. Os autores verificaram que a frequência de quantificação da atrazina, deetilatrazina, azoxistrobina, epoxiconazol, imidacloprid, simazina e tebuconazol nas águas foram sistematicamente reforçadas com o uso do POCIS, exceto para o metazacloro e deisopropilatrazina. Terzopoulou e Voutsas (2016) verificaram que a amostragem passiva possibilitou a detecção de 12 compostos que não foram detectados durante o mesmo período de amostragem utilizando a técnica da amostragem ativa (sistema tradicional).

Da classe dos herbicidas os representantes dos grupos químicos da triazina (atrazina, deetil-atrazina e simazina) e do ácido ariloxialcanóico (2,4-D) estiveram presentes na água de 94 a 100% dos pontos amostrados (Tabela 8). O 2,4-D, a atrazina e a simazina são, nessa ordem, os princípios ativos de maior utilização no Rio Grande do Sul e na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, após o glifosato (IBAMA, 2016). De modo geral, a utilização desses compostos inicia-se em junho associado ao preparo das áreas para a semeadura do trigo e estende-se até janeiro com fim do período de plantio do milho e da soja. Sendo que o maior volume de aplicação se concentra entre os meses de novembro a janeiro.

Entretanto, o POCIS não foi eficaz em captar nenhum dos princípios ativos analisados pertencentes aos grupos do ácido benzóico, da sulfoniluréia, da tricetona e da ureia. Estes compostos compreendem os herbicidas com vendas inferiores a 11 toneladas de ingredientes ativos no estado (IBAMA, 2016).

O amostrador passivo, POCIS, também foi eficaz na detecção de alguns princípios ativos da classe dos fungicidas na rede fluvial do Rio Guaporé. Os fungicidas do grupo do benzimidazol e do triazol são os de maior ocorrência seguindo a sequência: carbendazim > tebuconazol > epoxiconazol. No entanto, não foram detectados os representantes dos grupos anilida, imidazolicarboxamida e triazolintione. O composto boscalida (anilida) é o único fungicida analisado que não possui registro para utilização nas lavouras de maior expressividade (de soja, milho, fumo e trigo) na bacia hidrográfica do Rio Guaporé.

Tabela 8. Frequência de detecção agrotóxicos em águas superficiais utilizando POCIS – Oasis HLB na rede fluvial do Rio Guaporé, em relação aos estudos publicados (n = 28) que utilizaram POCIS - Oasis HLB na avaliação de agrotóxicos nas águas superficiais e a percentagem desses que detectaram a ocorrência dos princípios ativos analisados.

<b>Princípio Ativo</b>	<b>Freq. de detecção neste estudo</b>	<b>Freq. de estudo mundial*</b>	<b>Freq. de detecção mundial*</b>
<b>Anilida</b>			
Boscalid	0	0	0
<b>Benzimidazol</b>			
Carbendazim	100	14	14
<b>Imidazolilcarboxamida</b>			
Procloraz	0	0	0
<b>Triazol</b>			
Epoxiconazol	50	7	7
Metconazol	0	4	4
Tebuconazol	75	14	14
<b>Triazolintione</b>			
Protioconazol	0	0	0
<b>Ácido ariloxialcanóico</b>			
2,4-D	100	14	14
MCPA	0	7	7
<b>Ácido benzóico</b>			
Dicamba	0	7	7
<b>Sulfoniluréia</b>			
Iodosulfuron-metil-Na	0	0	0
Mesosulfurom-metil	0	0	0
Nicosulfurom	0	7	7
Prosulfurom	0	4	4
Tifensulfurom-metil	0	4	4
<b>Triazina</b>			
Atrazina	100	93	89
Deetil-atrazina	100	68	64
Simazina	94	75	71
<b>Tricetona</b>			
Mesotriona	0	0	0
<b>Ureia</b>			
Clorotolurom	0	14	14
Isoproturom	0	21	21
<b>Neonicotinóides</b>			
Imidacloprido	75	18	18
<b>Organofosforado</b>			
Clorpirifós	0	18	7

\* As referências dos artigos consultados (n=28) encontram-se no Quadro 2.

O imidacloprido, inseticida do grupo dos neonicotinóides, foi detectado em 75% dos locais amostrados do Rio Guaporé e de seus afluentes, empregando o POCIS. Enquanto que o clorpirifós, organofosforado, não foi detectado na água de nenhum ponto amostrado. Muito provavelmente em decorrência de seu coeficiente partição octanol-água elevado ( $K_{ow}$  4,7) o qual assegura a maior retenção desses compostos em matrizes apolares, reduzindo sua concentração em solução consequentemente diminuindo sua exposição ao POCIS e sua detecção em amostras de água, de modo que, o clorpirifós não foi captado no POCIS em função do tempo reduzido de exposição do POCIS a campo, uma vez que é usado corriqueiramente pelos agricultores.

Os resultados encontrados por Ibrahim et al. (2013) suportam a hipótese descrita acima. Demonstrando que a captação de compostos menos polares ( $\log K_{ow} > 3,7$ ) sofre forte influência do tempo de exposição do POCIS no campo. Essa característica além de afetar a disponibilidade da concentração em solução, também afeta a difusão desses princípios ativos entre as duas fases: das membranas com porosidade de 0,1  $\mu\text{m}$  ao adsorvente.

A permanência do POCIS submersos por 14 dias proporcionou o acúmulo dos princípios ativos de agrotóxicos presentes na água da rede fluvial do Rio Guaporé e de seus afluentes, ao nível de possibilitar sua quantificação em épocas de baixa utilização. Esses resultados têm sido evidenciados em diversos trabalhos que avaliaram a ocorrência de contaminantes orgânicos tais como: agrotóxicos, bifenilpoliclorados, retardantes de chamas e fármacos (ALVAREZ et al., 2005; DALTON et al., 2014; SCHOPFER et al., 2014; MARTÍNEZ BUENO et al., 2016; GONZALEZ-REY et al., 2015) o que demonstra a relevância dessa ferramenta para avaliação da qualidade das águas frente ao sistema de amostragem tradicional.

No Brasil, este é o primeiro trabalho utilizando o POCIS com adsorventes Oasis HLB. Anteriormente, Silva (2012) avaliou taxas de amostragens, em laboratório, dos dispositivos POCIS constituídos com o adsorvente C18 e com a membrana protetora de nylon. Esse mesmo dispositivo foi exposto na lagoa de contenção de uma fazenda que recebia fluxos de irrigação e do escoamento superficial de áreas de lavouras de uva, por 3 dias, na bacia hidrográfica do Rio São Francisco. Porém, nenhum agrotóxico foi detectado, provavelmente, em função do baixo tempo de exposição.

Mundialmente, a utilização do sistema POCIS no monitoramento da contaminação das águas superficiais por agrotóxicos ainda é incipiente. Apenas 15 países utilizaram essa tecnologia no monitoramento sendo que 71% dos artigos científicos da SciVerse Scopus ( $n = 66$ ) foram desenvolvidos na França e nos Estados Unidos. Verifica-se na Tabela 8, que todos

os agrotóxicos detectados nas águas do Rio Guaporé foram detectados em ao menos dois e no máximo vinte e cinco artigos internacionais (respectivamente, epoxiconazol e atrazina).

Nos box-plots (Figura 17) verifica-se que a localização da mediana no intervalo inter-quartil que os princípios ativos analisados distanciam da probabilidade de apresentarem distribuição normal. Sendo assim, estão apresentados com os valores de mediana, quartis, mínimo e máximo.

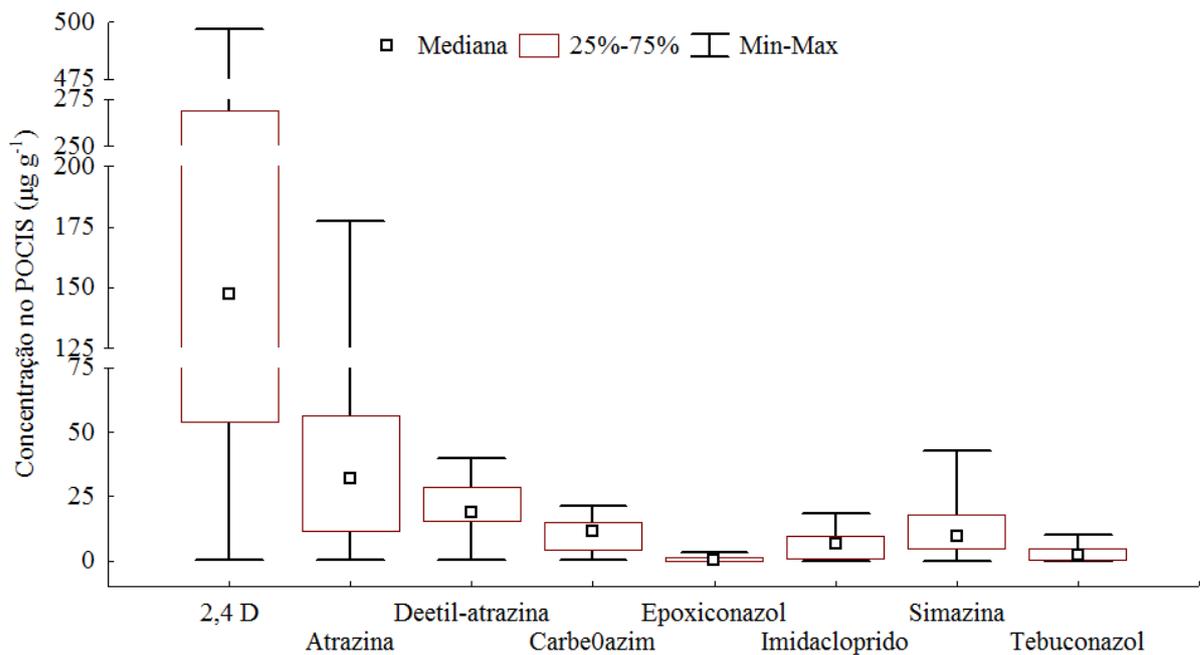


Figura 17. Box plot das concentrações dos agrotóxicos detectados, indicando as concentrações medianas, a amplitude inter-quartil (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, em amostradores passivos ( $n = 16$ ) na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil.

A classe dos herbicidas apresentou maior concentração nas águas do Rio Guaporé. O 2,4-D se destaca por vários motivos, tais como: (i) não ter sido detectado nas águas amostradas na primavera (item 7.1), período de maior utilização, e ser quantificado pelo POCIS no período menor utilização; (ii) apresentar maior variabilidade espacial entre pontos monitorados denotada no intervalo interquartil (IQR) de  $234 \mu\text{g g}^{-1}$ ; e (iii) pelo valor do 1º quartil ser semelhante ou superior aos valores do 3º quartil dos demais princípios ativos analisados. A atrazina apresentou mediana de  $32 \mu\text{g g}^{-1}$ , amplitude interquartilica de  $48 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo que 75% das observações estavam com concentrações de  $11 \mu\text{g g}^{-1}$ , equivalente a 5 vezes menos os valores encontrados do 2,4-D. Os menores valores encontrados são referentes a simazina que apresentou valores de mediana, IQR e 1ºquartil, aproximadamente 3 vezes

inferior aos da atrazina. O metabólito, deetil-atrazina apresentou comportamento semelhante a simazina, entretanto, com concentrações superiores.

Dentre os fungicidas a variabilidade entre as moléculas e entre os pontos de amostragem foram inferiores em relação aos herbicidas. Tanto para os valores de mediana, de IQR e de 1º quartil as maiores concentrações das moléculas de fungicidas presentes na água do Rio Guaporé e de seus afluentes seguiram a sequência: carbendazim > tebuconazol > epoxiconazol. No sentido oposto aos herbicidas, verifica-se que 75% dos valores encontrados para esses três fungicidas estão abaixo de 15,3; 4,9; e 1,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ . O intervalo interquartil do carbendazim foi de 12,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ , aproximadamente 2,5 e 9,4 vezes superior ao do tebuconazol e do epoxiconazol, respectivamente.

O imidacloprido, único representante da classe dos inseticidas captado pelo POCIS esteve presente na água de 75% dos pontos amostrados com concentrações inferiores a 9,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ , cuja mediana foi de 6,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  e a concentração máxima foi de 18  $\mu\text{g g}^{-1}$  na rede fluvial do Rio Guaporé.

Embora o uso do amostrador passivo POCIS seja promissor em melhorar o sistema de detecção de contaminantes nas águas fluviais, existem lacunas do conhecimento que precisam ser superadas para fins da obtenção de valores mais realísticos da concentração na água oriundos da quantidade captada, bem como para fins comparativos em cada estudo e entre estudos trabalhos.

Uma das questões é a falta de um método para corrigir satisfatoriamente as condições de exposição *in-situ* (taxas de fluxo de água, temperatura, pH, incrustações, etc.) que são conhecidos por afetar as taxas de captação de compostos mais polares (HARMAN et al., 2011). Outro fator está relacionado a variabilidade na retenção dos agrotóxicos nas membranas que protegem o adsorvente. No estudo de Lissalde et al. (2014) verificou-se que dependendo da velocidade da água (3 a 13  $\text{cm s}^{-1}$ ) entre os rios amostrados e do composto em estudo, o acúmulo desse na membrana pode variar de 3 a 60% da concentração total captada pelo conjunto membrana/adsorvente.

Para compostos mais apolares ( $\log K_{ow} > 4$ ), essas limitações foram superadas através da utilização de compostos de referência desempenho (CRP). Isso foi possível em decorrência de sua dissipação seguir a cinética de primeira ordem análoga à cinética da captação, podendo assim, ser utilizado para estimar as taxas de amostragem de compostos-alvo *in situ* (HARMAN et al., 2011; BOOIJ et al., 1998). Para os compostos mais polares essas limitações persistem, há uma relação entre a velocidade de fluxo e a dessorção do CRP, principalmente para a velocidade maiores do que 4  $\text{cm s}^{-1}$  (LISSALDE et al., 2014).

Contudo, as concentrações do 2,4-D, da atrazina, do carbendazim, da simazina, do imidacloprido e do tebuconazol foram superiores as maiores concentrações (VAN METRE et al., 2016) relatadas nos trabalhos anteriores (Tabela 9), a exceção da deetilatraxina que apresentou concentrações inferiores as encontradas por Lissalde et al. (2014).

Tabela 9. Intervalos de concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos agrotóxicos, avaliados neste estudo, nas águas superficiais captados pelos POCIS (200 mg de OASIS HLB).

Agrotóxico	Uso	País	Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Referência
2,4-D	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	Grécia	ND <sup>d</sup> – 7,1.10 <sup>-3b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
	Mi e So	USA	ND – 2,640	Van Metre et al. (2016)
Atrazina	Mi e So	Canadá	2,95.10 <sup>-4</sup> - 27,5	Dalton et al. (2014)
	-	Espanha	~0,7 - 3,6	Martinez Bueno et al. (2009)
	Mi e Uv	França	~20	Lissalde et al. (2014)
	-	França	ND – 3,1.10 <sup>-2</sup>	Munaron et al. (2012)
	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	Grécia	ND – 18,9.10 <sup>-3b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
Carbendazim	Ho e Ol	Grécia	ND	Thomatou et al. (2011)
	Mi e So	USA	5,5.10 <sup>-2</sup> – 9,9	Sellin et al. (2009)
	Mi e So	USA	ND – 55,8	Van Metre et al. (2016)
	Mi e So	USA	ND – 7,930	Van Metre et al. (2016)
Deetilatraxina	Mi e Uv	França	~220-240	Lissalde et al. (2014)
	-	França	ND – 4,4.10 <sup>-2</sup>	Munaron et al. (2012)
	Ho e Ol	Grécia	ND	Thomatou et al. (2011)
Imidacloprido	-	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	Mi e So	USA	ND - 1,78	Sellin et al. (2009)
	Mi e So	USA	1,45.10 <sup>-2</sup> - 8,040	Van Metre et al. (2016)
	Mi e So	USA	ND - 14,280	Van Metre et al. (2016)
	-	Espanha	~0,6 - 2,8	Martinez Bueno et al. (2009)
Simazina	Mi e Uv	França	~40	Lissalde et al. (2014)
	-	França	ND - 1,6.10 <sup>-2</sup>	Munaron et al. (2012)
	Tr, Al, Mi, Be, To, Ta, Ol, Uv e Ar	Grécia	ND - 3,4.10 <sup>-4b</sup>	Terzopoulou e Voutsas (2016)
	Ho e Ol	Grécia	ND	Thomatou et al. (2011)
Tebuconazol	Mi e So	USA	ND - 5,5.10 <sup>-2</sup>	Sellin et al. (2009)
	Mi e So	USA	ND - 5,845	Van Metre et al. (2016)
	-	República Theca	2,36.10 <sup>-2</sup> - 2,31.10 <sup>-1c</sup>	Jálová et al. (2013)
	Mi e So	USA	ND - 2,675	Van Metre et al. (2016)

a.Tr - Trigo, Al - Algodão, Mi - Milho, So – Soja, Be - Beterraba, To - Tomate, Ta - Tabaco, Ol - Oliva, Uv - Uva, Ar – Arroz, Gi – Girassol, Ca – Canola, Ho – Horticultura, Fr – Fruticultura; b. média a média + desvio padrão; c. média da soma de todos os agrotóxicos analisados à média da soma de todos agrotóxicos e dos respectivos desvio padrão superior; d. ND – não detectado.

Se forem minimizados os fatores interferentes apresentados por Harman et al. (2011), a maior intensidade no consumo de agrotóxicos no Brasil e no Rio Grande do Sul, associado a menor adoção de práticas conservacionistas do solo e da água são os principais fatores de diferenciação entre os estudos revisados. Essa hipótese está alicerçada nas características edafoclimáticas (elevados valores de matéria orgânica do solo e de argilominerais 2:1; e clima temperado) das regiões estudadas. Deste modo, era esperado taxas reduzidas de degradação

físico-química dos agrotóxicos no solo, potencializando a maior carga de agrotóxicos nos recursos hídricos. Em relação a deetilatrazina, Lissalde et al. (2014) não apresentaram justificativa para os elevados valores encontrados comparativamente aos demais compostos ou a outros estudos, nem tão pouco apresentaram condições ambientais suficientemente relevantes para justificar tal comportamento.

### 7.2.3.2 Efeito dos sistemas de uso e manejo agrícola

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise comparativa entre a região Norte e Sul da bacia hidrográfica pelo teste de Mann Whitney  $U$  para cada contaminante. Verifica-se que não há diferenças a  $p < 0.05$  entre a população do Norte e do Sul para o 2.4-D, atrazina, deetil-atrazina, simazina, epoxiconazol e imidacloprido. No entanto, constatou-se que as distribuições dos valores do carbendazim e do tebuconazol são estatisticamente diferentes entre as regiões.

Tabela 10. Resultados do teste Mann-Whitney  $U$  para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de poluições (Norte e Sul) com igual distribuição associando aos valores das medianas e do intervalo interquartil (3º Quartil e 1º Quartil) nas águas da bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil.

Princípio Ativo	$\Sigma$ Rank2 NORTE	$\Sigma$ Rank1 SUL	U	Z	p-level	Mediana SUL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Mediana NORTE ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
2,4 D	54,0	66,0	18,0	1,157	0,2472	244,0	111,2
Atrazina	72,0	48,0	20,0	-0,925	0,3545	45,5	34,9
Deetil-atrazina	52,0	68,0	16,0	1,388	0,1649	32,0	17,6
Simazina	70,0	50,0	22,0	-0,694	0,4875	13,3	9,8
Carbendazim	88,0	32,0	4,0	<b>-2,777</b>	<b>0,0055</b>	9,0	15,0
Epoxiconazol	80,0	40,0	12,0	-1,852	0,0641	0,0	1,1
Tebuconazol	85,0	35,0	7,0	<b>-2,430</b>	<b>0,0151</b>	1,3	4,8
Imidacloprido	69,0	51,0	23,0	-0,578	0,5628	7,8	6,9

Por outro lado, a Figura 18 demonstra que na região Sul as águas do Rio Guaporé e de seus afluentes apresentaram as concentrações medianas mais elevadas para todos os herbicidas (2.4-D, atrazina, deetil-atrazina, e simazina) e concentrações menores para todos os fungicidas (carbendazim, epoxiconazol e tebuconazol). A variabilidade da concentração mediana entre as duas macro-regiões foi de 30 a 120% para os herbicidas e de 67 a 270% para os fungicidas.

As maiores concentrações da atrazina e da simazina na água do Rio Guaporé e seus afluentes na parte Sul da bacia hidrográfica está em consonância com a maior expressividade da área cultivada com milho, comparativamente, a parte Norte onde predomina a soja. De modo geral, os herbicidas (2.4-D, atrazina, deetil-atrazina, e simazina) são mais móveis no ambiente (LEWIS et al., 2016) e apresentam maiores concentrações na água da rede fluvial do que os fungicidas (carbendazim, epoxiconazol e tebuconazol). Esse fato é relacionado a menor capacidade de serem adsorvidos aos coloides ( $K_{oc}$  e  $K_{ow}$ ) e, portanto, permanecem solúveis na água e são facilmente transportados durante a ocorrência de eventos pluviométricos de baixa a alta intensidade; podem, inclusive, percolar no perfil do solo e contaminar as águas subsuperficial.

Na região Norte os valores mais elevados dos fungicidas nas águas do Rio Guaporé e de seus afluentes podem ser explicados pelas condições de uso e manejo agrícola das terras. A soja é a principal cultura na primavera/verão período que antecedeu o monitoramento. A ausência da rotação de culturas e o uso de variedades transgênicas em 100% das propriedades aumentaram tremendamente a incidência de doenças fúngicas e, conseqüentemente, a quantidade e a frequência de aplicações de fungicidas. Nessa região praticamente 100% das lavouras são conduzidas sob o sistema plantio direto, que segundo Denardin et al. (2008), está com sua eficácia conservacionista comprometida em função da remoção das barreiras físicas ao escoamento da água superficial, da baixa adição de fitomassa e cobertura do solo insuficientes. Nesse contexto se tem o aumento da susceptibilidade da transferência de contaminantes dos ecossistemas terrestres para o ecossistema aquático. Mesmo que o sistema plantio direto venha diminuir as perdas de solo em mais de 70%, as perdas de água são praticamente similares a outros sistemas de cultivo do solo (MERTEN et al., 2015). Nessa perspectiva diversos autores tem ressaltado a importância de retomar a adoção dos terraços e do aumento na densidade de cobertura do solo para fins da conservação ambiental (COGO et al., 2003; DIDONÉ et al., 2014; MERTEN et al., 2015). Atualmente, apenas 3% da área cultivada no Rio Grande do Sul mantém o sistema de terraceamento (STRECK, 2014).

Os agrotóxicos mais apolares e de elevada persistência e reatividade no solo, como o epoxiconazol e o tebuconazol presentes em praticamente todos os locais monitorados, tendem a ser esporadicamente transportados aos recursos hídricos durante os eventos pluviométricos de elevada ou baixa intensidade. A maior distância e a menor conectividade das lavouras com a rede fluvial são condições necessárias para manter a qualidade das águas de superfície, por reduzir a deposição dos sedimentos e do fluxo de água provenientes do processo erosivo que carreiam os agrotóxicos adsorvidos e em solução, respectivamente. A conectividade ou a

desconectividade em escala de bacia hidrográfica, ainda é um processo de entendimento complexo e de difícil mensuração (MICHAELIDES e CHAPPELL, 2009). No entanto, é sabido, que antes de alcançar os recursos hídricos os sedimentos erodidos passam por sucessivos processos de deposição e remobilização ao longo do tempo, resultante dos fatores ativos (precipitação) e passivos (tipo, extensão e localização das fontes de sedimentos; características do relevo, declividade, uso do solo, textura e vegetação) (WALLING, 1983; FRYIRS, 2013; KOITER et al., 2013).

Usando-se a análise de correlação de Spearman (Tabela 11) percebe-se que quanto maior o tamanho das áreas sob lavouras e menor quantidade de áreas sob florestas maiores foram as concentrações dos fungicidas (carbendazim, epoxiconazol e tebuconazol) e do inseticida (imidacloprido) nas águas do Rio Guaporé e de seus afluentes. Já as concentrações dos herbicidas nas águas apresentaram correlações positivas com o tamanho da área de captação da sub-bacia.

Tabela 11. Correlação Ordinal de Spearman para atributos da paisagem e concentrações de agrotóxicos em 16 pontos amostrados utilizando POCIS na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil.

Princípio Ativo	Área de Captação	Área de Floresta	Área de Lavoura	Declividade				
				0-3%	3-12%	12-20%	20-45%	>45%
<b>2,4-D</b>	0,48	0,03	-0,09	0,15	-0,09	-0,36	0,05	0,31
<b>Atrazina</b>	<b>0,60*</b>	-0,32	0,29	<b>0,71**</b>	<b>0,50*</b>	-0,24	-0,51	-0,22
<b>Deetil-atrazina</b>	<b>0,66**</b>	0,05	-0,06	0,09	-0,12	-0,29	0,13	0,23
<b>Simazina</b>	<b>0,60*</b>	-0,26	0,25	<b>0,65**</b>	0,45	-0,29	-0,46	-0,20
<b>Carbendazim</b>	0,45	<b>-0,81***</b>	<b>0,76***</b>	<b>0,84***</b>	<b>0,72**</b>	0,07	<b>-0,65**</b>	-0,35
<b>Epoxiconazol</b>	0,21	<b>-0,84***</b>	<b>0,81***</b>	0,43	0,45	<b>0,51*</b>	-0,33	-0,21
<b>Tebuconazol</b>	0,40	<b>-0,69**</b>	<b>0,65**</b>	<b>0,88***</b>	<b>0,78***</b>	-0,01	<b>-0,74***</b>	-0,44
<b>Imidacloprido</b>	<b>0,69**</b>	<b>-0,65**</b>	<b>0,62*</b>	0,46	0,42	0,11	-0,31	-0,06

\* $p < 0,05$ ; \*\* $p < 0,01$ ; \*\*\* $p < 0,001$

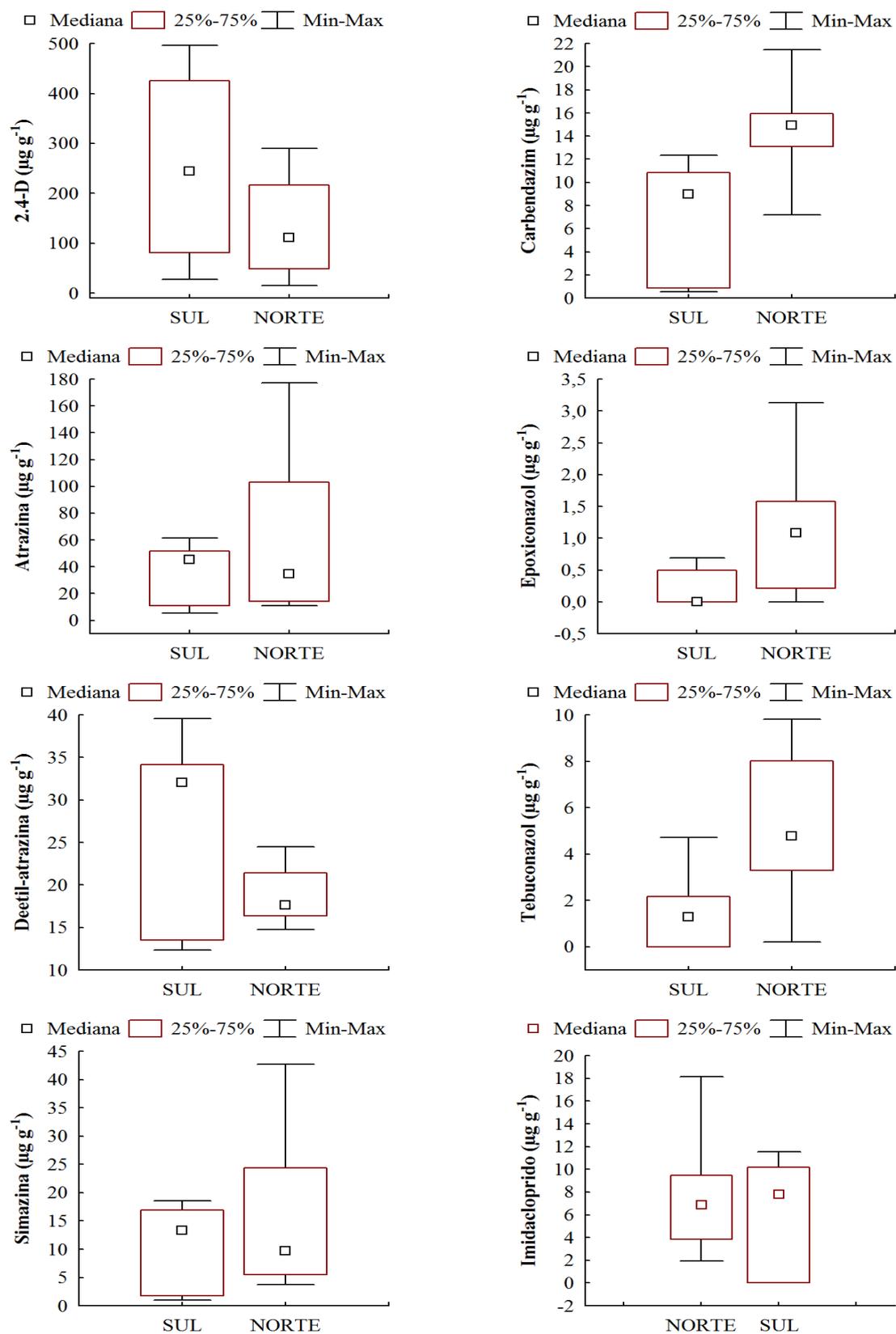


Figura 18. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos nas duas regiões da bacia, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartílica (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, utilizando os amostrador POCIS.

Tais comportamentos podem ser ratificados pelas diferenças no processo de transporte dos sedimentos e da água durante o escoamento superficial (WALLING, 1983), os quais são as principais formas de redistribuição no ambiente agrícola destes fungicidas e herbicidas/inseticidas, respectivamente. Essa análise ratifica a tendência das concentrações medianas descritas entre as regiões Norte e Sul e, demonstra a peculiaridade do 2,4-D que não apresentou relação significativa com nenhum dos atributos estudados.

A análise de componentes principais, Tabela 12, mostra que as duas primeiras componentes representam 76,2% da variância total das observações e revela que os fungicidas são os principais elementos de variação. O carbendazim e o tebuconazol são as moléculas que melhor representam os 47,1% da variância total explicada pela primeira componente, enquanto que o epoxiconazol foi a molécula que melhor representou os 29% da variância total presente na segunda componente.

Tabela 12. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos POCIS.

	Componente Principal 1	Componente Principal 2	Comunalidade
2.4-D	-0,47	0,44	-
Atrazina	<b>-0,72</b>	0,55	0,52
Deetil-atrazina	-0,54	0,45	-
Simazina	<b>-0,78</b>	0,55	0,60
Carbendazim	<b>-0,87</b>	-0,41	<b>0,76</b>
Epoxiconazol	-0,37	<b>-0,90</b>	<b>0,95</b>
Tebuconazol	<b>-0,86</b>	-0,24	0,74
Imidacloprido	<b>-0,70</b>	-0,53	0,49
AC - Área de Captação	-0,35	0,26	
FLO - Área com Floresta	<b>0,72</b>	0,18	
LAV - Área com Lavoura	<b>-0,73</b>	-0,22	
Classe de declividade (0-3%)	<b>-0,73</b>	-0,02	
Classe de declividade (3-12%)	-0,57	-0,35	
Classe de declividade (12-20%)	0,37	-0,19	
Classe de declividade (20-45%)	0,48	0,32	
Classe de declividade (>45%)	0,52	0,31	
Autovalor	3,8	2,3	
% da variância total	47,1	29,0	
% acumulada	47,1	76,2	

A representação gráfica das componentes principais associada aos atributos da paisagem (Figura 19) ratifica as relações encontradas pela análise de correlação ordinal de Spearman: o uso predominante da terra (lavoura ou floresta) e a predominância do relevo plano explicam a variância na primeira componente, com destaque para as concentrações do imidacloprido, carbendazim e tebuconazol.

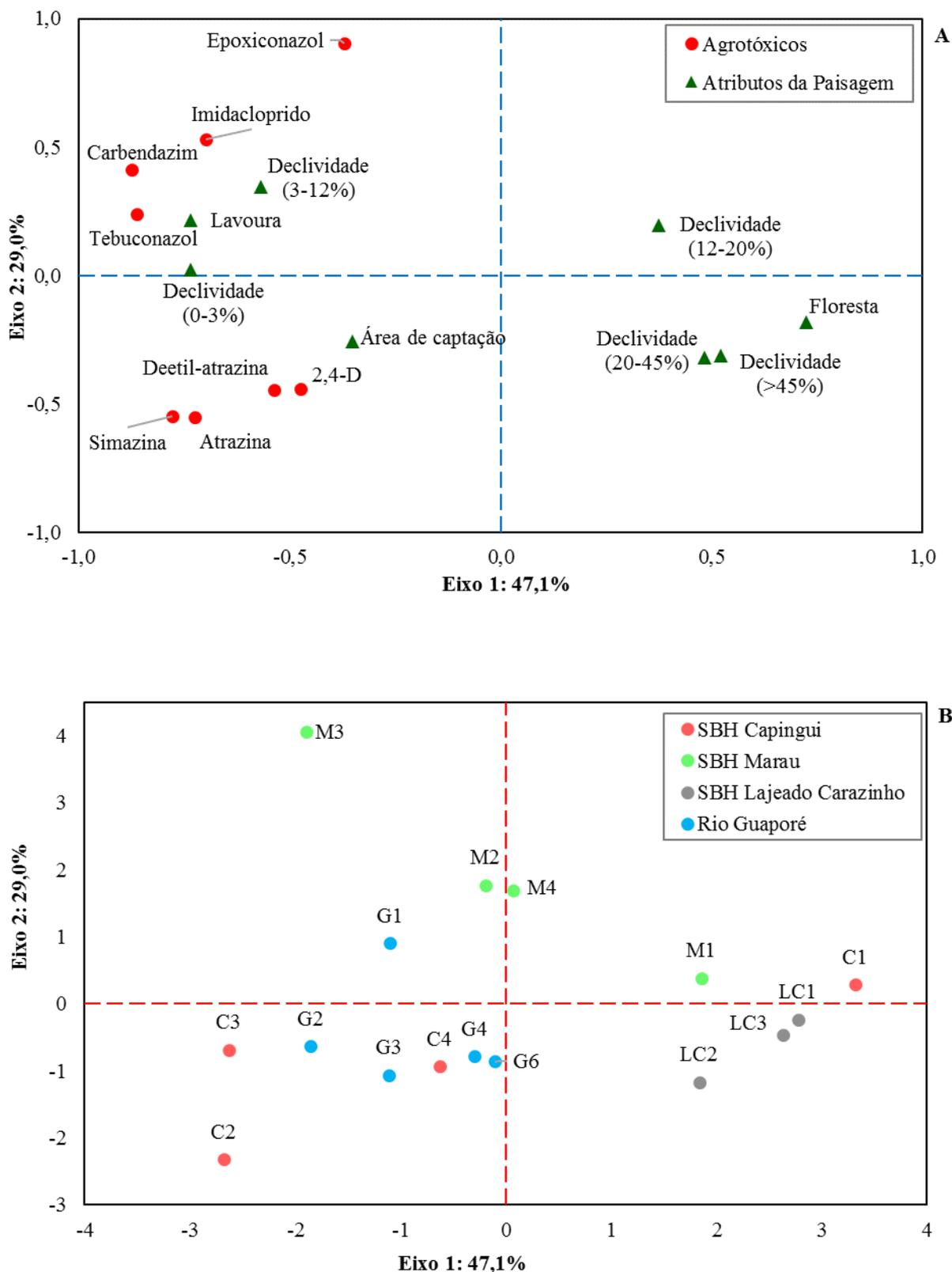


Figura 19. Relação entre 1ª componente principal 1 (Eixo 1) e a 2ª componente principal (Eixo 2), dos agrotóxicos acumulados em amostradores passivo e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), no mês de junho na bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS.

A análise conjunta da Figura 19 (A e B) possibilitou separar os locais de amostragem em classes quanto ao grau de concentração dos agrotóxicos nas águas e ao seu uso predominante. Dessa, identifica-se que as águas dos tributários das sub-bacias hidrográficas com área de captação inferior a 40 km<sup>2</sup> apresentam menores teores de moléculas de agrotóxicos. E dentre as águas com maior concentração de agrotóxicos, distingue-se locais de maior relação como os fungicidas: 75% dos locais amostrados na sub-bacia do Arroio Marau e o ponto de amostragem mais a montante do Rio Guaporé; enquanto que a classe dos herbicidas prevaleceu nos 75% dos locais amostrados na sub-bacia do Rio Capingui e em 80% dos locais amostrados dentro do Rio Guaporé.

#### 7.2.4 Conclusões

- (a) A água do Rio Guaporé e de seus afluentes está contaminada com os agrotóxicos 2,4-D, atrazina, simazina, deetil-atrazina, carbendazim, epoxiconazol, tebuconazol e imidacloprido.
- (b) As áreas monitoradas na Região Norte com predomínio de cultivo de soja em plantio direto tenderam a apresentar maiores teores de fungicidas nas águas da rede fluvial, enquanto que na região Sul os herbicidas apresentaram maiores concentrações.
- (c) O sistema POCIS mostrou-se muito promissor como alternativa de amostragem para a detecção de agrotóxicos nas águas superficiais, evidenciando que as águas da rede fluvial do Rio Guaporé estão contaminadas por agrotóxicos mesmo no período de menor aplicação.

## 7.3 BIOFILMES EPILÍTICOS ENDÓGENOS COMO MATRIZ DE SORÇÃO DE AGROTÓXICOS EM BACIAS HIDROGRÁFICAS

### 7.3.1 Introdução

A oferta de água doce inter e intracontinental é inversamente proporcional a densidade populacional (UNESCO, 2003). Dessa forma, assegurar a preservação da água doce é, mundialmente, um dos grandes desafios para a manutenção da qualidade dos ecossistemas e ao abastecimento da população humana. A superação desse desafio é de grande relevância para atender a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável construída pelas Nações Unidas (ONU, 2015).

A ocorrência de diversos contaminantes orgânicos nas águas superficiais oriundos das atividades agropecuárias – elementos químicos, medicamentos de uso veterinários e agrotóxicos (ZAFAR et al., 2016; SCHREINER et al., 2016) e urbanas - fármacos, produtos de beleza e retardadores de chama (WILLE et al., 2012) têm sido relatadas mundialmente. Quase sempre estes produtos se encontram em pequenas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ ) sendo de difícil detecção com as técnicas analíticas tradicionais e, por conseguinte, com baixa capacidade de assegurar a qualidade da água para fins de preservação ambiental e de segurança alimentar.

Nas duas últimas décadas avanços analíticos significativos têm sido alcançados com as técnicas de preparo de amostras tais como: SPE – *Solid Phase Extraction*; SPME – *Solid Phase Microextraction*; e DLLME – *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*. Elas têm reduzido os custos, o volume de solventes e melhorado a atomação (CALDAS et al., 2011), bem como na instrumentação analítica (Sistemas de detecção Orbitrap e Tempo-Vôo). Entretanto, a amostragem é outro fator complicador. Mundialmente, o sistema de monitoramento da ocorrência de contaminantes orgânicos em água é restrito a técnica de amostragem ativa, o qual apresenta limitações de natureza espacial e temporal e na predição das interações com os organismos aquáticos.

Recentemente, dispositivos de amostragem passiva foram desenvolvidos e encontram-se em fase de teste (ALVAREZ et al., 2004; AHRENS et al., 2015; HARMAN et al., 2012). Esses dispositivos apresentam elevado potencial para a detecção em decorrência da pré-concentração *in situ* dos compostos orgânico presentes nas águas em baixíssimas concentrações (GONZALEZ-REY et al., 2015; MIÈGE et al., 2012). Porém, a lacuna da interação com os organismos vivos do ecossistema aquático ainda persiste. Muitos estudos

têm trabalhado com a detecção de contaminantes em tecidos de peixes (BECKER et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2015). No entanto, devido a sua mobilidade no ambiente e por estarem situados em níveis tróficos mais elevados, esses organismos não necessariamente são fiéis representantes da contaminação espacial e temporal. Além do mais, os vertebrados não são bons indicadores por não responderem imediatamente a pequenas alterações ambientais.

Os primeiros trabalhos envolvendo biofilmes epilíticos como matriz de sorção e como indicador da bioacumulação de poluentes orgânicos foram recentemente publicados (LAURENT, 2013; AUBERTHAU et al., 2016; HUERTA et al., 2016). Nesses trabalhos foram avaliados a acumulação de fármacos, retardantes de chama, antibacterianos e parabenos oriundos das águas residuais das estações de tratamentos lançadas em rios da França e da Espanha. A utilização dos biofilmes permitiu a detecção de compostos não captados pela amostragem ativa. Além disso, foi possível avaliar o desenvolvimento da resistência genética aos antibióticos presentes nos biofilmes. Esses resultados ratificam as hipóteses de Sabater et al. (2007); Wolfaardt et al. (1995); Flemming (1995) que demonstraram sob condições laboratoriais o potencial das substâncias poliméricas extracelulares secretadas pelos microrganismos do biofilme em adsorver cátions, ânions e moléculas polares e apolares.

Os biofilmes são estruturas biológicas formadas por bactérias, algas, fungos e microfauna que estão em estreito contato físico, embebidos numa matriz de substâncias poliméricas extracelulares (SABATER et al. 2007; MONTUELLE et al. 2010) e em decorrência dessas têm se mostrado promissores como indicadores biológicos da qualidade das águas.

Os biofilmes são os primeiros organismos a entrarem em contato com os contaminantes nos ecossistemas aquáticos e em decorrência da sua organização celular também são os primeiros organismos a sofrerem os impactos da exposição (SABATER et al., 2007). Alterações na estrutura da população, na atividade fotossintética, na biomassa total e na atividade enzimática têm sido relatadas após a exposição em águas contaminadas por um ou mais agrotóxicos (RICART et al., 2010; TLILI et al., 2008)

Adicionalmente, os biofilmes são produtores primários e como tal podem transferir para seus consumidores, pelo processo de biomagnificação trófica, efeitos crônicos ou agudos, impactando negativamente a cadeia alimentar e conseqüente suas respectivas funções ecológicas. Por exemplo, no ecossistema do Rio Segre (Espanha) a bioacumulação de fármacos e desreguladores endócrinos nos biofilmes e sua posterior transferência para os macroinvertebrados consumidores primários foi constatada por Ruhí et al. (2016).

O uso intensivo de agrotóxicos na agricultura brasileira é um dos fatores que concorrem para a degradação dos ecossistemas aquáticos. Os sistemas de manejo que poderiam atenuar a transferência desses contaminantes para os ecossistemas aquáticos têm na realidade apresentado diversas limitações em decorrência do abandono de algumas premissas básicas da Ciência do Solo (PELLEGRINI et al., 2010; DENARDIM et al., 2008). Na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, representativa do modelo agropecuário do Sul do Brasil, essa condição tem proporcionado que 90% dos sedimentos em suspensão tenham suas origens nas áreas das lavouras (TIECHER, 2015), bem como a elevada taxa de escoamento de água que é de 31% (DIDONÉ et al., 2014).

Até o momento nenhum trabalho utilizou os biofilmes epilíticos no monitoramento da ocorrência dos agrotóxicos em bacias hidrográficas brasileiras. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi monitorar a ocorrência, em biofilmes epilíticos, dos principais princípios ativos de agrotóxicos utilizados pelos agricultores, bem como verificar a capacidade dessa matriz biológica endógena em distinguir ambientes de maior ou menor contaminação.

### 7.3.2 Material e Métodos

#### 7.3.2.1 Época e locais de amostragem

Os biofilmes epilíticos da rede fluvial do Rio Guaporé foram amostrados na primavera de 2014 entre os dias 11 e 13 de dezembro e no outono de 2015 entre os dias 03 e 05 de junho. Foram selecionados 18 pontos de amostragem localizados nas sub-bacias hidrográficas do Rio Capingui (C1, C2, C3 e C4); do Arroio Marau (M1, M2, M3 e M4); do Arroio Lajeado Carazinho (LC1, LC2 e LC3); e do Arroio Lajeado (L1); e no curso principal do Rio Guaporé (G1, G2, G3, G4, G5 e G6). Segue abaixo a descrição de cada ponto e sua localização na Figura 20.

- C1 - Ponto localizado na Floresta Nacional de Passo Fundo – Flona, mais precisamente no Córrego João de Barro, classificado como rio de 1ª ordem afluente do Rio Capingui. A área de captação deste ponto é 1,3 km<sup>2</sup> recoberta por Araucárias (*Araucaria angustifolia* Kuntze); Eucalipto (*Eucalyptus* sp); Pinus (*Pinus elliotti*) e Floresta Ombrófila e Mista. Entretanto há estradas não pavimentadas que perpassam a área de captação, estabelecendo conectividade as áreas de lavoura do entorno da Flona com o Córrego João de Barro.

- C2 - Localizado 600 m a jusante do vertedouro da barragem do Rio Capingui. A bacia de captação desse ponto é de 123 km<sup>2</sup> sendo que o barramento limita fluxo de água e sedimento em aproximadamente 95% da área antes de fluir para o ponto C2. A presença da mata ciliar é restrita entre 15 e 60 m de largura, sendo margeada pelas lavouras manejadas em SPD. As lavouras de soja e de milho na primavera/verão e da aveia e do trigo no outono/inverno ocupam 64% da área. Nessa região o criatório de aves e suínos é inexpressível, porém apesar de limitada se tem a presença dos bovinos. As estradas presentes nessa região canalizam o escoamento superficial diretamente para a rede fluvial.
- C3 - Compreende o 2º ponto amostrado no Rio Capingui situado a 17 km da barragem do Rio Capingui. A bacia de captação desse ponto é 201 km<sup>2</sup>. Ao longo desse rio a mata ciliar possui um comprimento de 15 m nas duas margens, e não se percebe nenhuma zona de amortecimento nas linhas de drenagem. As lavouras ocupam 69% da área e são manejadas em SPD com soja e milho na primavera/verão e aveia/trigo no outono/inverno. Diferentemente dos demais pontos localizados no Rio Capingui o cultivo do milho próximo a este ponto é de maior expressividade. Nessa região da bacia do Rio Capingui o cultivo do milho, a criação de aves e suínos em sistemas integrados, e a criação de bovinos são superiores aos demais pontos. Verifica-se uma ampla rede de sistemas de drenagem das áreas de várzeas e os processos erosivos em sulcos, canalizando as águas e sedimentos para Rio Capingui e seus afluentes.
- C4 - Compreende o exutório do Rio Capingui, situado a 26 km da barragem e integrando 267 km<sup>2</sup>. As lavouras ocupam 71% da área e a mata ciliar mantém-se restrita a 15 m de comprimento. O sistema de cultivo é semelhante ao do ponto C3, porém os sistemas de drenagem são menos perceptíveis. A criação animal está mais voltada para a avicultura e a bovinocultura.
- M1 - Está situado a montante do perímetro urbano do município de Marau no Arroio Cestiado, afluente da margem oeste do Arroio Marau. Esse ponto tem 13,4 km<sup>2</sup> de área de captação, a distância entre o rio e as lavouras é restrita à presença de 15 m de mata ciliar em ambas as margens. A atividade agropecuária é desenvolvida em 72% da área. A produção de soja e do milho é realizada na primavera/verão em SPD e em sucessão no outono/inverno é realizado o plantio da aveia/azevém para formação de pastagem para o bovino leiteiro. Os sistemas de criação estão voltados para a produção de leite bovino e criação de aves em sistema de integração.

- M2 - Localizado no Arroio Marau, a montante 3,5 km da confluência com Arroio Cestiado, essa bacia drena 165 km<sup>2</sup>. No terço inferior dessa área de contribuição há presença de fragmentos de florestas entre as áreas de lavouras, diferentemente do que ocorre nos dois terços superiores que apresentam maior uniformidade na espacialização das lavouras. A mata ciliar está presente nas duas margens, porém em sua maioria não ultrapassa os 15 m de largura. As principais atividades agropecuárias são a criação de aves e a bovinocultura, e o cultivo em SPD da soja e do milho na primavera/verão, da aveia/avevém no outono/inverno. Nessa região o cultivo da aveia é predominantemente para pastejo, e destacam-se também áreas com o plantio de milho para produção de grãos e silagem. Cabe destacar que a 3 km deste ponto há o sistema de captação de água, operado pela Corsan, para o abastecimento de 31.000 habitantes da cidade de Marau. Deste arroio são bombeados até 300 L/s para a estação de tratamento do tipo convencional.
- M3 - Localizado no Arroio Marau a 10 km do ponto M2 a jusante da área urbana de Marau, totalizando uma área drenada de 227 km<sup>2</sup>. Esse ponto recebe o lançamento do esgotamento industrial, pluvial e cloacal da cidade que não possui sistema de tratamento de esgoto. E as descargas oriundas das atividades agropecuárias das áreas localizadas na margem leste e ao norte. As atividades agropecuárias se assemelham as representativas do ponto M2.
- M4 - Situa-se no Arroio Marau, a 0,9 km da confluência com o Rio Capingui e a 23 km do ponto M2, compreendendo o exutório dessa bacia hidrográfica e drenando 256 km<sup>2</sup>. As margens deste ponto têm áreas de soja e de milho cultivada em SPD na primavera /verão, e no inverno se cultiva aveia. A criação de gado leiteiro, e a criação de aves em sistema integrado fazem parte das principais atividades agrícolas.
- LC1 - Situado no Arroio Lajeado Carazinho, possui área de drenagem de 30 km<sup>2</sup>. No terço superior dessa área de captação o relevo é menos declivoso e ainda é possível encontrar áreas cultivadas por soja. No entanto predomina o cultivo do milho e do fumo o uso do solo é bastante heterogêneo áreas expressivas de mata ciliar, do cultivo do fumo e do milho manejado em plantio convencional. No inverno as áreas ficam em pousio com aveia ou sob pastejo. A presença da soja é mais restrita. A área total cultivada corresponde a 40%.
- LC2 - Situa-se em um tributário a 0,2 km do Arroio Lajeado Carazinho. Sua área de captação é de 3,2 km<sup>2</sup> em formato de vale em V, e esta possui 32% de sua área ocupada por lavouras de fumo e de milho na primavera/verão, e no inverno permanece em pousio

com a aveia. As lavouras encontram-se situadas no terço médio da vertente entre a mata ciliar de 15 a 60 m e o terço superior é recoberto por floresta.

- LC3 - Localizado no Arroio Lajeado Carazinho, a 2,7 km do Rio Guaporé e a 3,2 km do ponto LC1, possui uma área de contribuição de 39 km<sup>2</sup>. No entorno desse ponto predomina o cultivo do milho e do fumo em plantio convencional, e a criação de suínos e bovinos. De modo geral, 40% da área é ocupada por lavouras e as margens do rio estão recobertas por florestas. Entretanto, há presença de clareiras próximas as margens do rio onde se cultiva o milho. O fumo em sua maior parte está localizado na parte superior da encosta.
- L1 - Situa-se no exutório do Arroio Lajeado, 2 km do Rio Guaporé, drenando uma área de 144 km<sup>2</sup>. Nesta bacia 50% das terras estão sob cultivo. A presença da mata ciliar e de fragmentos de floresta é bastante expressiva nos dois terços inferiores do rio principal. Entretanto, a agricultura é praticada de forma mais intensiva nas bacias de cabeceiras, onde as lavouras de milho, fumo e de soja margeiam os córregos. Ainda nessa região é possível verificar a criação de aves em sistemas de integração.
- G1 - Rio Guaporé situado 1,2 km, a jusante, da confluência do Rio Capingui com o Arroio Marau. Essa área integra as pressões antrópicas das duas sub-bacias hidrográficas, totalizando 542 km<sup>2</sup>. Nas suas margens os sistemas de cultivo e de criatórios são semelhantes ao C4 e ao M3, sendo que a área de mata ciliar se mantém com largura de 15 m.
- G2 - Situado no Rio Guaporé a 50 km do ponto G1, drenando uma área de 1442 km<sup>2</sup>. Ao longo desses 50 km a largura da mata ciliar nas duas margens mantêm-se em 15 m. Nessa região há contribuições dos afluentes que perpassam pelas cidades de Montauri, Camargo, Vila Maria, Nova Alvorada e Santo Antônio do Palma. O cultivo da soja e do milho é realizado em 67% da área em SPD, sendo que nas áreas mais próximas desse ponto o cultivo do milho é intensificado no espaço e no tempo. No outono/inverno as áreas são cultivadas com aveia para a formação de pastos. A criação de gado leiteiro também é intensificada nessa área. Próximo ao ponto percebe-se que as lavouras estão fragmentadas entre as áreas de florestas.
- G3 - Situado no Rio Guaporé a 55 km do ponto G1. Este ponto recebe as águas do Arroio Lajeado Carazinho ampliando sua área para 1505 km<sup>2</sup>. A largura da mata ciliar entre este ponto e o G2 é, via de regra, superior a 60 m. Na vertente verificam-se fragmentos de lavouras intercalados com áreas de florestas. Área cumulativa de lavoura é de 66% sendo

que as áreas sob cultivo de milho sobrepõem as áreas cultivadas pelo fumo e pela soja. O SPD no entorno desse ponto é inexistente ficando restrito aos topos das Coxilhas.

- G4 - Localiza-se no Rio Guaporé, a 71 km do G1, a montante da confluência com o Arroio Carazinho. A área de entorno é bastante declivosa, e em sua maior parte recoberta pela mata ciliar com largura frequentemente superior a 100 m. O uso da terra, no entorno do ponto, forma um verdadeiro mosaico de florestas, plantios de erva-mate, fumo e milho em plantio convencional integrando os 1697 km<sup>2</sup> de área de captação. Nas proximidades desse ponto o criatório de animais é de menor expressividade. Porém o gado leiteiro ainda sobressai sobre as demais criações.
- G5 - Localizado no Rio Guaporé, a 73 km do G1, a jusante da confluência com o Arroio Carazinho. A área do entorno do ponto apresenta características semelhantes ao do entorno do ponto G4, porém recebe as influências das atividades antrópicas desenvolvidas na bacia hidrográfica do Arroio Carazinho apresentada no ponto LC3, totalizando 1850 km<sup>2</sup>.
- G6 - Situa-se no Rio Guaporé a 75 km do ponto G1. É o ponto de monitoramento mais a jusante na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, integra 1853 km<sup>2</sup>. As características das áreas do entorno desse ponto se assemelha as do ponto G5 e G4.

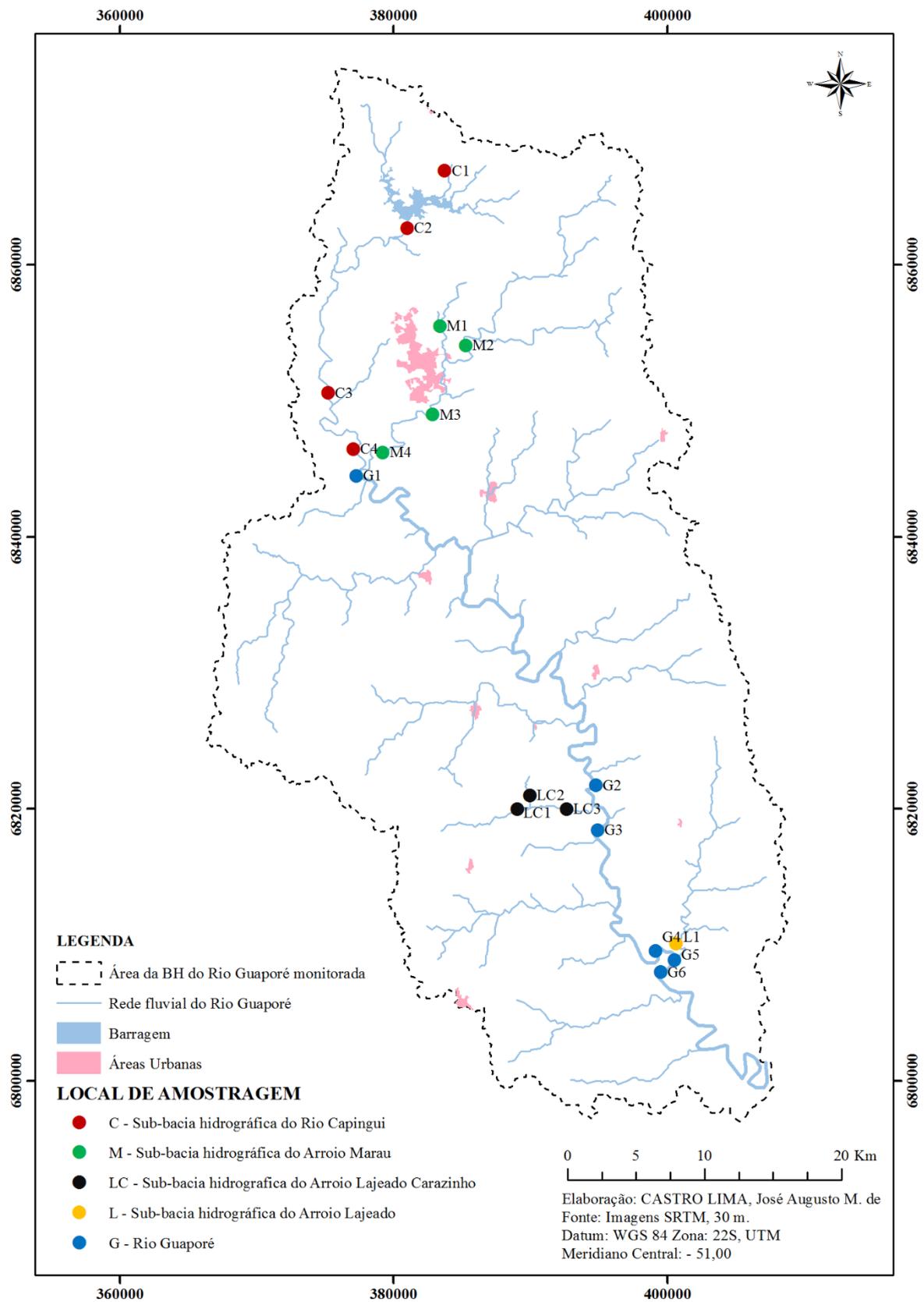


Figura 20. Localização dos pontos amostragens nos afluentes e no rio Guaporé, RS – Brasil.

### 7.3.2.2 Amostragem

A coleta consistiu na raspagem manual de fragmentos de rochas submersas, com auxílio de escovas com cerdas de nylon ( $2,54 \times 1$  cm) e 0,5 L de água deionizada. O material extraído foi envasado em frascos de vidros com vedação hermética, armazenado em caixas térmicas com gelo e transportado ao laboratório.

### 7.3.2.3 Procedimentos Analíticos

No Laboratório de Análise de Águas Rurais da Universidade Federal de Santa Maria, as amostras foram transferidas para recipientes de poliestireno de alta densidade, armazenadas à  $-20^{\circ}\text{C}$  e liofilizadas a  $-40^{\circ}\text{C}$  (a fim de cessar a atividade microbiana). Após liofilização, as amostras foram processadas com o objetivo de retirar eventuais impurezas (folhas, galho, invertebrados) e homogeneizadas em grau de água.

Os biofilmes foram submetidos a extração com metanol utilizando o sistema Dionex™ ASE™ 350 Accelerated Solvent Extractor, da Thermo Fisher Scientific Inc. da *Plateforme Eaux a Université de Poitiers* – França. A extração foi realizada em duas subamostras de 400 mg utilizando os parâmetros de extração descritos por Laurent (2013), presentes na tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros de separação cromatográfica e do espectrômetro de massa.

<i>ASE 350 (Thermo Fischer Scientific)</i>	
<i>Pressão</i>	100 bar
<i>Número de ciclo estático</i>	4
<i>Duração de cada ciclo</i>	5 minutos
<i>Volume de lavagem</i>	60% do volume servido
<i>Solvente de extração</i>	Metanol/ Água Ultrapura
<i>Relação de Volume</i>	1 : 2 (v/v)
<i>Tipo de células</i>	10 mL
<i>Massa de amostra</i>	400 mg de biofilme
<i>Fase de homegeinização</i>	Terra diatomácea (~1,4 g)

Posterior a obtenção dos extratos de cada sub-amostra, procedeu-se a diluição a 500 mL para cada extrato, com posterior separação em duas alíquotas de 250 mL. Em seguida, realizou-se a purificação e concentração dos extratos pela extração em fase sólida (SPE)

utilizando cartuchos Oasis® HLB de 6 cm<sup>3</sup>, contendo 200 mg de adsorvente em sistema automatizado pelo AutoTrace™ 150 Solid-Phase Extraction (SPE) da Thermo Scientific™ Dionex™. Os parâmetros dos procedimentos de purificação pelo SPE estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros dos procedimentos de purificação pelo SPE.

<i>Autotrace 150 (Thermo Fischer Scientif)</i>	
<i>Cartucho</i>	Oasis HLB 6 cc, 200 mg
<i>Vazão</i>	10 mL min <sup>-1</sup>
<i>Condicionamento do cartucho</i>	5 mL de metanol + 5 mL de água ultrapura
<i>Volume de carga por cartucho</i>	250 mL
<i>Secagem do cartucho</i>	5 min sob N <sub>2</sub> a 10 mL min <sup>-1</sup>
<i>Volume Eluido</i>	8 mL de metanol

Os extratos obtidos pelo sistema SPE foram evaporados sob fluxo de N<sub>2</sub> e, em seguida, restituídos com a adição das doses de 0, 1, 10 e 20 µg L<sup>-1</sup> dos princípios ativos a serem quantificados, a um volume final de 500 µL em uma mistura de metanol:água (10:90; v/v). As Figuras 21 e 22 ilustram algumas fases do preparo das amostras e dos equipamentos utilizados até a fase de identificação dos agrotóxicos.

A identificação e quantificação das moléculas foi realizada por cromatografia líquida de ultra alta performance (UHPLC, Thermo Scientific), com fonte de ionização por eletronebulização, acoplada a um detector do tipo quadrupolo-tempo de voo modelo Impact II™, Bruker Daltonics) utilizando o método Pesticide Screener. Os parâmetros de separação cromatográfica e do espectrômetro de massas estão apresentados na Tabela 15. Para cada extrato houve três injeções de 20 µL no modo de ionização positivo e negativo. O processamento e o tratamento dos dados foram realizados utilizando o software Compass Data Analysis 4.2 e Target Analysis (Bruker).

A concentração dos princípios ativos de agrotóxicos nos adsorventes foi realizada pelo ajuste do modelo linear entre a concentração dos padrões utilizados e a área do pico de cada injeção para cada princípio ativo detectado.

Foram analisados 23 princípios ativos: 2,4-D, atrazina, boscalida, carbendazim, clorotolurom, clorpirifós, deetil-atrazina, dicamba, epoxiconazol, imidacloprido, simazina, tebuconazol, nicosulfurom, MCPA, metconazol, mesosulfurom-metílico, mesotriona,

iodosulfurom-metílico-sódico, procloraz, prosulfurom, protioconazol, isoproturom, tifensulfurom-metil.

Adicionalmente, procedeu-se a determinação dos teores de carbono e nitrogênio total nas amostras dos biofilmes epilíticos, utilizando o analisador elementar modelo Flash EA 1112, Thermo Finnigan.

Tabela 15. Parâmetros de separação cromatográfica e do espectrômetro de massas em série do sistema UHPLC-MS/MS.

<i>Parâmetros Pesticide Screener</i>			
<i>Coluna</i>	Acclaim RSLC 120 C18 (2,2 µm, 120Å, 2,1 x 100 mm) Thermo Scientific		
<i>Temperatura do forno</i>	30 °C		
<i>Temperatura das amostras</i>	5 °C		
<i>Fase Móvel</i>	Água ultrapura/ MeOH (90:10) + 0,01% (v/v) ácido fórmico + 5 mM formato de amônio (A); MeOH + 0,01% (v/v) ácido fórmico + 5 mM formiato de amônio (B);		
<i>Vazão</i>	0,2 mL min <sup>-1</sup>		
<i>Volume de injeção</i>	20 µL		
<i>Solução Calibrante</i>	Acetato Formato de Sódio		
<i>Gradiente de Eluição</i>	Tempo (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	%B
	0	0,20	1,0
	0,1		1,0
	1,0	0,20	
	3,0		39,0
	14,0	0,40	99,9
	16,0	0,48	99,9
<i>Duração da Análise por injeção</i>	20 min		
<i>Parâmetros do Espectrômetro de Massas</i>			
<i>Voltagem do capilar</i>	2,5 kV (positivo) e 3,0 kV (negativo)		
<i>Temperatura da fonte</i>	200 °C		
<i>Pressão do nebulizador</i>	31 psi;		
<i>Vazão do gás do cone (N<sub>2</sub>)</i>	8 L min <sup>-1</sup>		
<i>Modo de aquisição</i>	Full scan		

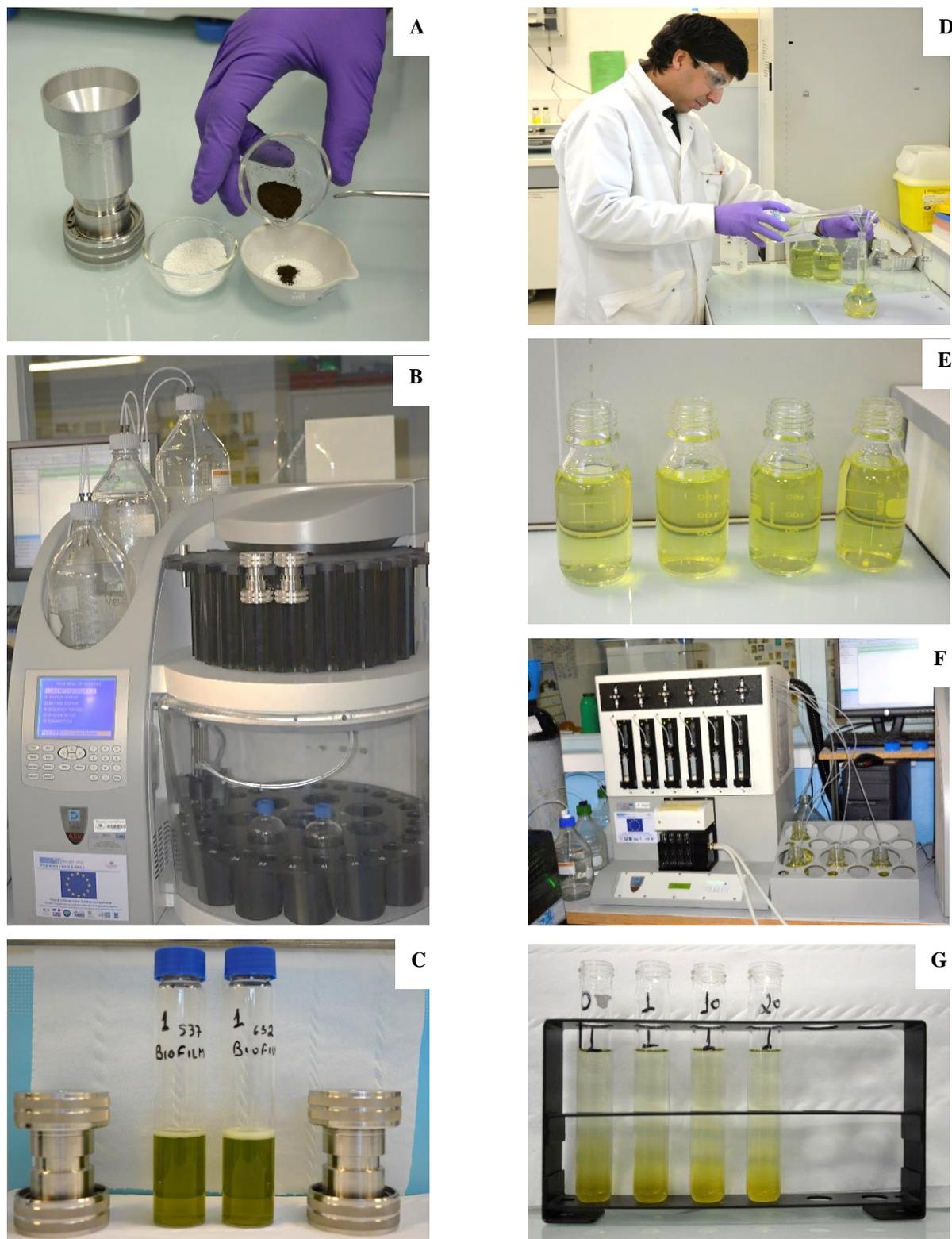


Figura 21. Etapas de extração e preparo dos extratos para a realização da análise cromatográfica, realizadas na Université de Poitiers, Poiteau Charentes – França: A. Preparo das células de extração (Biofilmes + terra diatomácea); B. Células no ASE; C. Extratos de cada sub-amostra pós ASE; D. Diluição de cada sub-amostra a 500mL; E. Aliquotas de 250 mL dos extratos diluídos; F. Extratos diluídos sendo concentrados e purificados em SPE; G. Extratos obtidos após SPE.

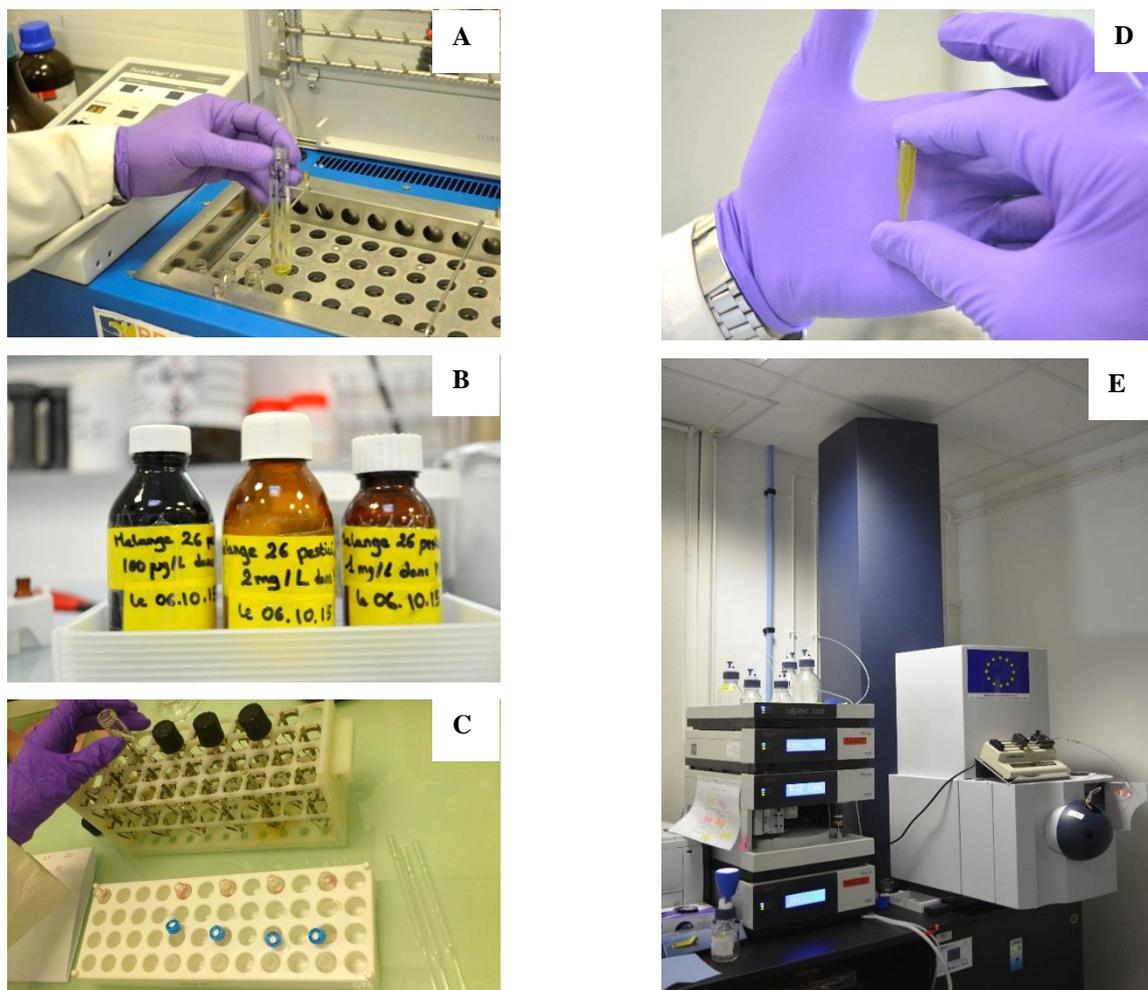


Figura 22. Etapas de preparo dos extratos para a realização da análise cromatográfica, realizadas na Université de Poitiers, Poiteau Charentes – França: A. Concentração do extrato em fluxo de  $N_2$ ; B. Padrões de 0,1; 1; 2  $mg L^{-1}$  dos agrotóxicos utilizados para montar a curva de adição; C. Preparo e filtração dos extratos; D. Vial com o extrato pronto para injeção; E. Cromatografo Líquido de Ultra Alta Performace acoplado a um Quadropolo-Tempo de Vôo.

O teste Kolmogorov-Sminorv & Liliefors foi utilizado para avaliar se as concentrações dos princípios ativos apresentavam distribuição normal. Como os resultados não apresentaram distribuição normal utilizou-se como medida de posição a mediana e como medidas de dispersão: os quartis superior e inferior; amplitude interquartílica; valores máximos e mínimos.

A hipótese de que os sistemas de uso e manejo da terra praticados na região Norte e Sul da bacia hidrográfica contribuem de forma diferenciada na contaminação dos

ecossistemas aquáticos por agrotóxicos e a influência da época de amostragem, foram avaliadas estatisticamente pelo teste não paramétrico de Mann-Whitney *U*.

A relação de causa-efeito entre os atributos da paisagem com as concentrações de princípios ativos foi avaliada pelo coeficiente de correlação de Spearman e pela análise de componentes principais. A análise de componentes principais, também, foi utilizada para reduzir a dimensionalidade dos dados, de modo que caracterizassem o máximo possível da variação do conjunto dos dados, bem como na discriminação/separação das amostras ao longo dos seus eixos. Para a execução dos procedimentos estatísticos e elaboração dos gráficos foi utilizado o programa STATISTICA 7.0.

### **7.3.3 Resultados e Discussão**

#### *7.3.3.1 Ocorrência e Concentração*

Cerca de 87%, ou seja, 20 dos 23 princípios ativos avaliados, foram detectados nas amostras de biofilmes dos pontos locais monitorados na bacia do Rio Guaporé. Os princípios ativos detectados foram: 2,4-D, atrazina, carbendazim, clorpirifós, deetil-atrazina, epoxiconazol, imidacloprido, simazina, tebuconazol, nicosulfurom, metconazol, procloraz, protioconazol, clorotolurom, mesosulfurom-metil, prosulfurom, mesotriona, isoproturom, tifensulfurom-metil e o boscalida, e estiveram presentes nos biofilmes independentemente da época de coleta. Apenas três princípios ativos (dicamba, MCPA e iodossulfurom-metílico-sódico) não foram detectados em nenhuma das amostras de biofilmes coletadas no Rio Guaporé e seus afluentes nas duas épocas avaliadas.

Aproximadamente, 75% dos biofilmes amostrados no Rio Guaporé e em seus afluentes estavam impregnados pelos princípios ativos/metabólito de quatro herbicidas: 2,4-D, atrazina, simazina e deetil-atrazina; três fungicidas: carbendazim, tebuconazol e epoxiconazol; e dois inseticidas: imidacloprido e clorpirifós. Além disso, o 2,4-D e o carbendazim foram encontrados em 100% dos biofilmes e o composto boscalida esteve presente em 21% dos biofilmes (Tabela 16).

Tabela 16. Frequência de detecção dos 25 agrotóxicos/metabólitos, concentrações medianas e intervalo interquartilico (3°Q – 1°Q) em 16 pontos amostrados na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Princípio Ativo	Dezembro			Junho		
	Frequência (%)	IQR (ng g <sup>-1</sup> )	IQR (%)	Frequência (%)	IQR (ng g <sup>-1</sup> )	IQR (%)
2,4 D	100	9,1	162	100	1,7	348
Atrazina	100	60,3	159	83	0,8	159
Carbendazim	100	22,6	90	100	9,6	205
Clorpirifós	100	0	0	78	0,1	25
Deetil-atrazina	100	8,7	67	78	3,5	698
Epoxiconazol	100	3,0	89	78	0,7	132
Imidacloprido	100	17,0	272	67	3,0	292
Simazina	100	30,7	231	72	1,9	374
Tebuconazol	100	4,4	229	83	1,5	299
Nicosulfurom	81	0	0	39	0,5	0
Metconazol	69	0,5	100	56	0,5	100
Procloraz	56	0,5	100	50	0,5	200
Protioconazol	56	0,5	100	56	0,5	100
Clorotoluron	50	0,5	200	28	0,5	0
Mesosulform-metil	50	0,5	200	28	0,5	0
Prosulfurom	44	0,5	0	39	0,5	0
Mesotriona	38	0,5	0	61	0,5	100
Isoproturom	31	0,5	0	22	0,1	0
Thifensulfurom-metilíico	25	0,4	0	33	0,5	0
Boscalida	6	0	0	33	0,5	0
Cipermetrina	0	0	0	0	0	0
Deltamethrina	0	0	0	0	0	0
Dicamba	0	0	0	0	0	0
Iodosulfurom-sódico-sódico	0	0	0	0	0	0
MCPA	0	0	0	0	0	0

Esses resultados demonstram a capacidade dos biofilmes epilíticos endógenos dos ambientes aquáticos em adsorver e funcionar como amostrador biológicos de contaminantes orgânicos. Essa hipótese foi primeiramente sugerida por Lawrence et al. (2001), que comprovou a sorção e o metabolismo de dois herbicidas (atrazina e diclofop-metilico) por meio de análises espectrométricas de injeção direta, bem como pela utilização da técnica de imunolocalização, anticorpos monoclonais, para identificação da atrazina na matriz do biofilme em reatores, mesmo quando a atrazina não foi detectada na massa de água.

Todos os biofilmes epilíticos amostrados no Rio Guaporé e em seus afluentes coletados na primavera estavam impregnados pelos princípios ativos de três herbicidas (2,4-D, atrazina e simazina); de três fungicidas (carbendazim, epoxiconazol e tebuconazol); de dois inseticidas (clorpirifós e imidacloprido) e de 1 metabólito (deetil-atrazina). Nos biofilmes

amostrados no outono, a frequência de detecção desses princípios ativos variou de 67% a 100%, na seguinte sequência: imidacloprido < simazina < clorpirifós = epoxiconazol = deetil-atrazina < tebuconazol = atrazina < carbendazim = 2,4-D.

Os princípios ativos de agrotóxicos com maior frequência de detecção impregnando os biofilmes epilíticos foram justamente aqueles de maior consumo tanto na bacia hidrográfica, quanto no Rio Grande do Sul e no Brasil (IBAMA, 2016). Este comportamento já havia sido detectado ao utilizar da estratégia de amostragem ativa das águas ou na amostragem passiva quando as resinas adsorventes permaneceram no rio por duas semanas (item 6.1 e 6.2).

As concentrações medianas e a amplitude interquartílica dos princípios ativos detectados estão apresentados na Figura 23. Nesta, tem-se o carbendazim, a deetil-atrazina, a atrazina, a simazina, o epoxiconazol e o 2,4-D como os princípios ativos de maior concentração nos biofilmes epilíticos amostrados ( $n = 34$ ) na rede fluvial do Rio Guaporé. Destaca-se, que cinquenta por cento dos biofilmes amostrados apresentaram valores para: atrazina entre 0,5 e 34  $\text{ng g}^{-1}$ ; carbendazim entre 3,4 e 24  $\text{ng g}^{-1}$ ; deetil-atrazina entre 0,5 e 12  $\text{ng g}^{-1}$ ; simazina entre 0,5 e 10  $\text{ng g}^{-1}$ ; 2,4-D entre 0,5 e 6  $\text{ng g}^{-1}$ ; imidacloprido entre 0,5 e 5  $\text{ng g}^{-1}$ ; epoxiconazol e tebuconazol entre 0,5 e 4  $\text{ng g}^{-1}$ . Verifica-se ainda, pela localização das medianas no intervalo interquartílico, que as concentrações de princípios ativos nos biofilmes epilíticos distanciam-se da distribuição normal. De modo geral, verifica-se que os agrotóxicos com maiores frequências são os mesmos que apresentam as maiores concentrações nos biofilmes. E por fim, eles compreendem os principais herbicidas, fungicidas e inseticidas comercializados no Rio Grande do Sul e no Brasil, utilizados principalmente no manejo das lavouras de soja e milho (IBAMA, 2016).

Este é o primeiro trabalho que fez a detecção e a quantificação de agrotóxicos em biofilmes epilíticos endógenos. No exterior, trabalhos recentes foram realizados avaliando o efeito da descarga das águas residuais das estações de tratamentos de esgotos nos biofilmes epilíticos do Rio Vienne na França (LAURENT, 2013; AUBERTHEAU et al., 2016) e no Rio Segre na Espanha (HUERTA et al., 2016). Os fármacos detectados apresentaram valores inferiores a 50  $\text{ng g}^{-1}$  de biofilme, mas alcançaram valores de 200  $\text{ng g}^{-1}$  de biofilme para o metilparabeno (HUERTA et al., 2016) e de 965  $\text{ng g}^{-1}$  de biofilme para o propranolol (AUBERTHEAU et al., 2016).

A detecção dos agrotóxicos nos biofilmes pode ser um indicativo que o ecossistema aquático possui organismos capazes de promover a autodepuração (sequestro e metabolização) dos agrotóxicos como verificado para a atrazina (LAWRENCE et al., 2001) e para alguns carbamatos (TIEN et al., 2013) em condições laboratoriais.

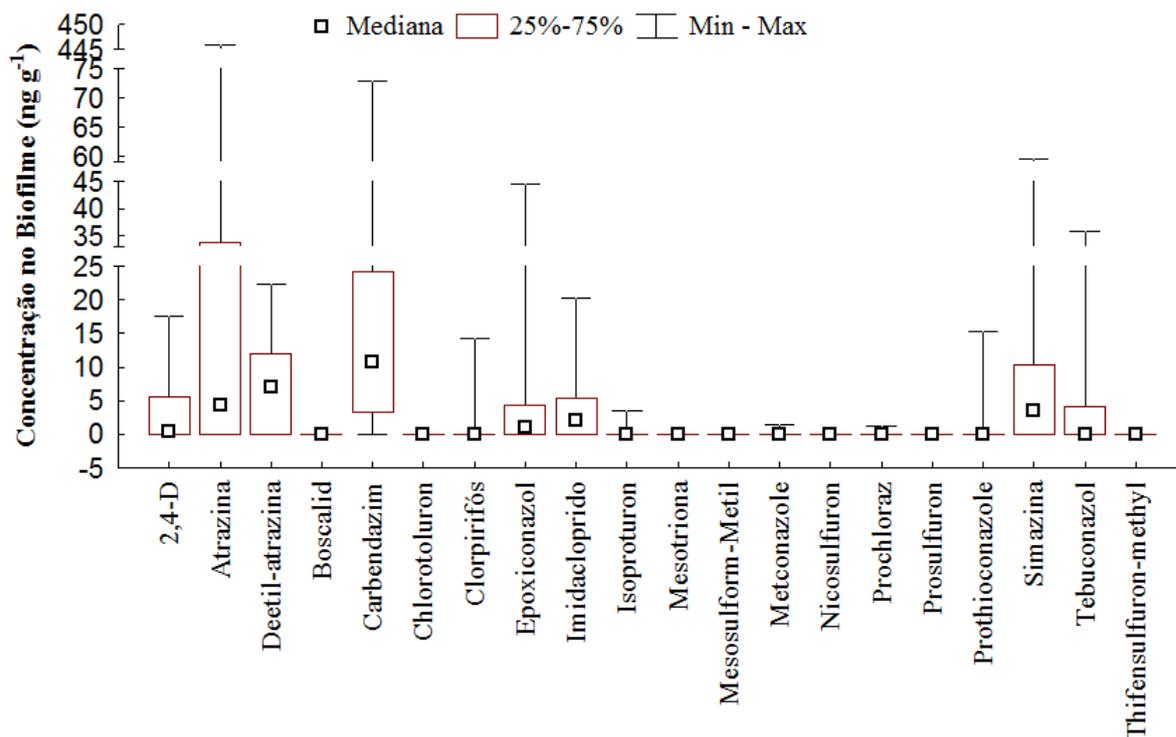


Figura 23. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartílica (1º e 3º Quartil); em biofilmes epilíticos ocorrentes na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil

### 7.3.3.2 Efeito temporal na ocorrência e concentração

Os vinte princípios ativos que estão impregnando os biofilmes epilíticos ocorrentes na bacia do Rio Guaporé na primavera, também, estavam impregnando os biofilmes epilíticos amostrados no outono. A avaliação temporal (Tabela 17), teste de Mann-Whitney  $U$ , foi realizada contrastando a população amostral dos biofilmes coletados na primavera com àqueles coletados no outono para cada princípio ativo de agrotóxico. Nessa, verifica-se que os compostos com maior diferenciação entre as épocas de amostragem foram a atrazina, a simazina, a deetil-atrazina, a carbendazim e o imidacloprido ( $p < 0,001$ ), seguidos pelo epoxiconazol ( $p < 0,01$ ) e pelo 2,4-D e nicosulfurom ( $p < 0,05$ ), sendo a primavera a época com os valores mais elevados.

A maior concentração impregnada nos biofilmes amostrados na primavera é concordante com o período de maior aplicação de agrotóxicos para as culturas do milho e da soja. No geral, tem-se que a utilização dos herbicidas é mais intensa entre os meses de outubro a dezembro em pré-semeadura do milho e da soja; já os fungicidas e os inseticidas

têm suas aplicações foliares concentradas nos meses de dezembro a fevereiro nessas duas culturas e também no tabaco, que é amplamente cultivado na parte Sul da bacia hidrográfica.

Entretanto, o preparo do solo e os tratos culturais para a cultura do milho pode-se estender por todo o ano, em poucas áreas da bacia hidrográfica, inclusive em cultivo sucessivo ao tabaco ou a realização de dois cultivos de milho na mesma área, quer para a produção de grãos ou para a produção de silagem.

Tabela 17. Resultados do teste Mann-Whitney  $U$  para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de populações (primavera e outono) com igual distribuição associando aos valores das medianas encontradas nos biofilmes epilíticos da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Princípio Ativo	$\Sigma$ Rank Primavera	$\Sigma$ Rank Outono	U	Z	p-level	Mediana Primavera ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Mediana Outono ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Boscalid	241,0	354,0	105,0	-1,35	0,1784	0,0	0,0
Procloraz	284,5	310,5	139,5	0,16	0,8766	0,5	0,3
Epoxiconazol	368,0	227,0	56,0	3,04	<b>0,0024</b>	3,4	0,5
Metconazol	293,5	301,5	130,5	0,47	0,6414	0,5	0,5
Tebuconazol	334,0	261,0	90,0	1,86	<b>0,0624</b>	1,9	0,5
Protioconazol	276,5	318,5	140,5	-0,12	0,9039	0,5	0,5
2,4-D	339,0	256,0	85,0	2,04	<b>0,0418</b>	5,6	0,5
Mesotriona	246,0	349,0	110,0	-1,17	0,2407	0,0	0,5
Mesosulfurom-Metil	312,0	283,0	112,0	1,10	0,2695	0,3	0,0
Nicosulfurom	341,0	254,0	83,0	2,10	<b>0,0353</b>	0,5	0,0
Prosulfurom	287,0	308,0	137,0	0,24	0,8091	0,0	0,0
Tifensulfurom-metil	268,0	327,0	132,0	-0,41	0,6788	0,0	0,0
Atrazina	421,0	174,0	3,0	4,86	<b>0,0000</b>	38,0	0,5
Deetil-Atrazina	415,0	180,0	9,0	4,66	<b>0,0000</b>	13,0	0,5
Simazina	415,0	180,0	9,0	4,66	<b>0,0000</b>	13,3	0,5
Carbendazim	397,0	198,0	27,0	4,04	<b>0,0000</b>	25,0	4,7
Isoproturom	293,0	302,0	131,0	0,45	0,6538	0,0	0,0
Imidacloprido	382,0	213,0	42,0	3,52	<b>0,0004</b>	4,1	0,5
Clorotolurom	312,0	283,0	112,0	1,10	0,2695	0,3	0,0
Clorpirifós	315,0	280,0	109,0	1,21	0,2272	0,5	0,5

Os biofilmes coletados na primavera continham concentrações de atrazina > carbendazim > simazina > deetilatraxina > imidacloprido > 2,4-D > epoxiconazol. Quando coletados no outono, os princípios ativos impregnados nos biofilmes sofreram redução dos seus valores medianos e de sua amplitude. De modo que a mediana mais elevada foi do carbendazim ( $4,7 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e os demais ingredientes ativos apresentaram valores abaixo do limite ótimo de quantificação ( $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Entretanto, os valores máximos no outono corresponderam ao carbendazim, ao epoxiconazol e ao tebuconazol (Figura 24).

Esses resultados indicam que há uma reserva de agrotóxicos nos solos que estão sendo transferidos sistematicamente para os recursos hídricos e/ou que os biofilmes bioacumulam. Então, o monitoramento da presença deles nos biofilmes representa muito bem a variação temporal da contaminação das águas por agrotóxicos.

Os resultados acima evidenciam que: (i) os biofilmes epilíticos têm capacidade em responder as alterações temporais no uso de princípios ativos de agrotóxicos (SABATER et al., 2007) em bacias hidrográficas; e (ii) os biofilmes epilíticos podem estar atuando positivamente para a autodepuração, em decorrência da expressiva redução dos compostos bioacumulados da primavera para o outono. Em condições laboratoriais a bioacumulação e a metabolização foram verificadas para a atrazina (LAWRENCE et al., 2001) e para alguns carbamatos (TIEN et al., 2013) pelos biofilmes oriundos de ecossistemas naturais.

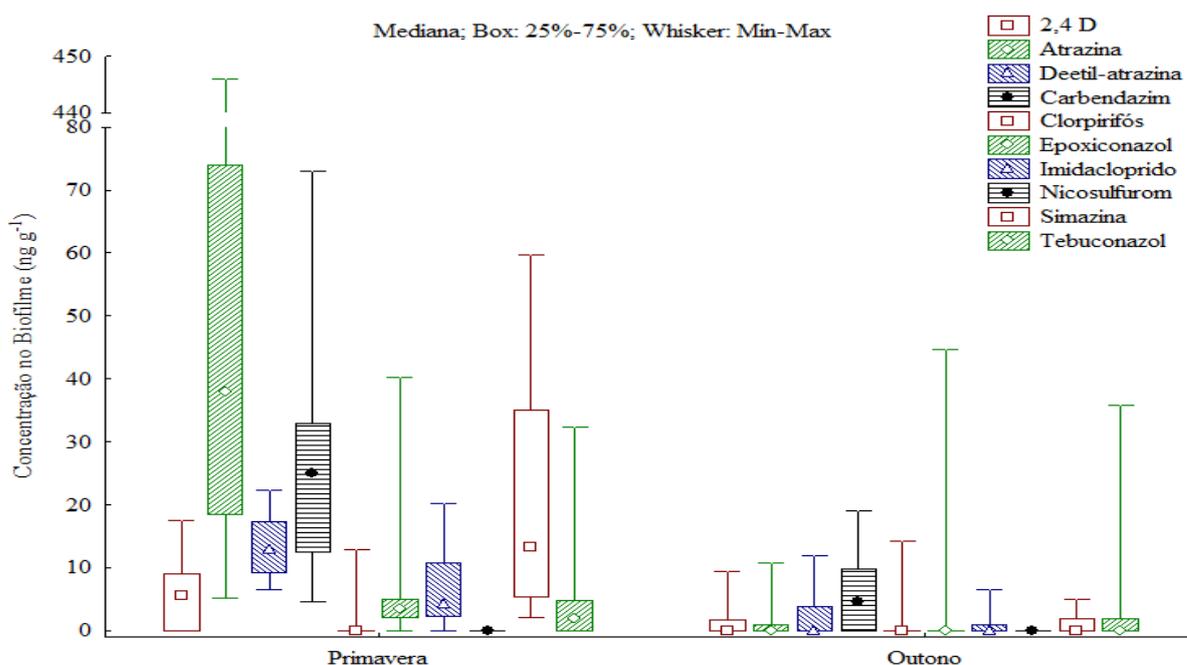


Figura 24. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos na primavera e no outono, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartílica (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, nos biofilmes epilíticos na bacia hidrográfica do rio Guaporé, Brasil.

#### 7.3.3.3 Efeito dos sistemas de uso e manejo agrícolas

A avaliação dos sistemas de uso e manejo agrícolas na bacia hidrográfica do Rio Guaporé foi realizada contrastando a população amostrada dos biofilmes epilíticos coletados na região Norte e na região Sul pelo teste de Mann-Whitney  $U$  para cada princípio ativo

(Tabela 18). O epoxiconazol, o tebuconazol, o metconazol e o isoproturom foram os princípios ativos que apresentaram valores estatisticamente superiores presentes nos biofilmes epilíticos amostras nos cursos d'água da região Norte.

Tabela 18. Resultados do teste Mann-Whitney  $U$  para testar a hipótese que cada agrotóxico advém de populações (Norte e Sul) com igual distribuição associando aos valores das medianas encontradas nos biofilmes epilíticos da bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Princípio Ativo	$\Sigma$ Rank NORTE	$\Sigma$ Rank SUL	U	Z	p-level	Mediana NORTE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mediana SUL ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Boscalida	288,0	240,0	104,0	0,9045	0,3657	0,0	0,0
Procloraz	307,0	221,0	85,0	1,6206	0,1051	0,5	0,0
Epoxiconazol	344,0	184,0	48,0	3,0151	<b>0,0026</b>	3,4	0,5
Metconazol	354,0	174,0	38,0	3,3920	<b>0,0007</b>	0,5	0,0
Tebuconazol	328,0	200,0	64,0	2,4121	<b>0,0159</b>	2,6	0,5
Protioconazol	284,0	244,0	108,0	0,7538	0,4510	0,5	0,3
2,4 D	309,0	219,0	83,0	1,6960	<b>0,0899</b>	4,6	0,5
Mesotriona	296,0	232,0	96,0	1,2060	0,2278	0,5	0,0
Mesosulfurom-Metil	288,0	240,0	104,0	0,9045	0,3657	0,3	0,0
Nicosulfurom	272,0	256,0	120,0	0,3015	0,7630	0,5	0,5
Prosulfurom	264,0	264,0	128,0	0,0000	1,0000	0,0	0,0
Tifensulfurom-metil	312,0	216,0	80,0	1,8091	<b>0,0704</b>	0,3	0,0
Atrazina	279,0	249,0	113,0	0,5653	0,5718	7,5	1,3
Deetil-Atrazina	270,5	257,5	121,5	0,2450	0,8065	7,3	5,6
Simazina	292,0	236,0	100,0	1,0553	0,2913	4,2	1,2
Carbendazim	311,0	217,0	81,0	1,7714	<b>0,0765</b>	12,7	4,0
Isoproturom	321,0	207,0	71,0	2,1483	<b>0,0317</b>	0,3	0,0
Imidacloprido	312,0	216,0	80,0	1,8091	<b>0,0704</b>	3,4	0,5
Clorotolurom	256,0	272,0	120,0	-0,301	0,7630	0,0	0,0
Clorpirifós	294,0	234,0	98,0	1,1307	0,2582	0,5	0,5

Na Figura 25, verifica-se que comparativamente a região Sul, a região Norte apresentou as maiores concentrações medianas para todos os ingredientes ativos de agrotóxicos que estavam impregnando os biofilmes epilíticos. No entanto, a amplitude interquartílica da região Norte foi inferior a encontrada na região Sul para a atrazina e a simazina. Verifica-se, por essa análise, que o sistema plantio direto praticado na região Norte da bacia hidrográfica do Rio Guaporé não tem sido eficiente para a manutenção saúde do ecossistema aquático. Muito pelo contrário. Tal fato, está relacionado a ausência de barreiras

mecânicas e ao baixo índice de cobertura do solo para o controle das perdas de sedimentos e da água via escoamento superficial, no período de maior concentração de eventos pluviométrico de elevada intensidade (DIDONÉ et al., 2014) e a maior proximidade e conectividade lateral das áreas de lavoura com a rede fluvial. Na região Sul embora predomine a agricultura desenvolvida em área declivosas e sob sistema de cultivo convencional há ocorrência de extensas áreas de florestas entre a rede fluvial e as lavouras (DIDONÉ et al., 2014; TIECHER, 2015).

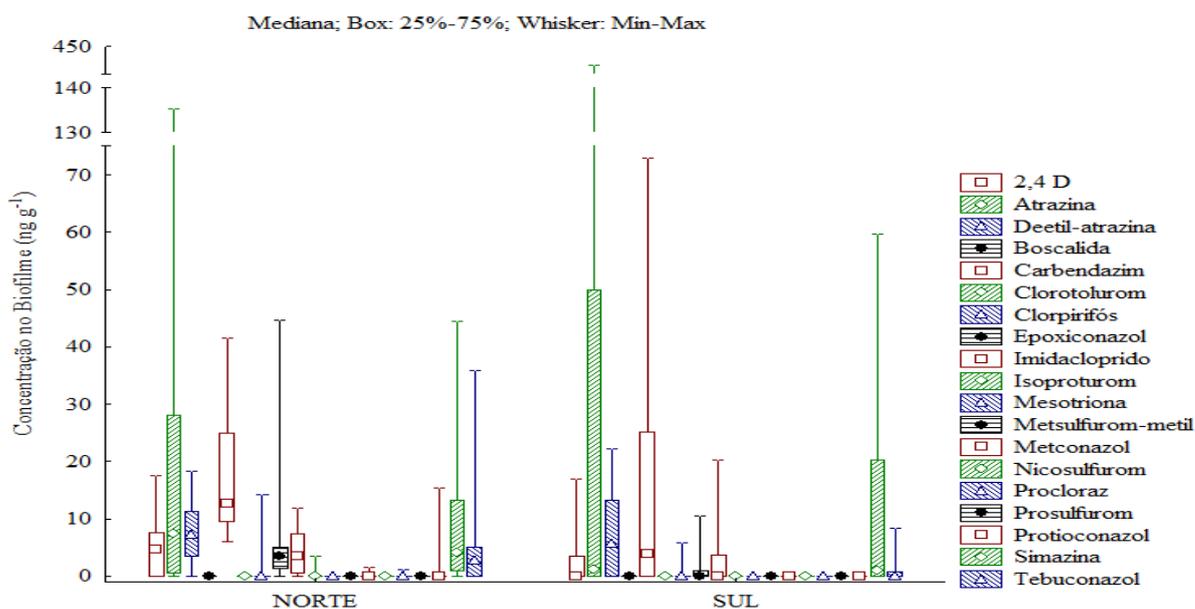


Figura 25. Box-plot das concentrações dos agrotóxicos nas duas regiões da bacia, indicando as concentrações medianas, a amplitude interquartilica (1º e 3º Quartil); e valores mínimos e máximos, em biofilmes epilíticos ocorrentes na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Os princípios ativos de agrotóxicos impregnados nos biofilmes apresentaram correlações significativas com a intensidade de uso da terra, da área de captação e das classes de relevo (Tabela 19). As concentrações de 2,4-D e de atrazina apresentaram correlação com a classe de relevo plano e escarpado, respectivamente, demonstrando que o 2,4-D está associado ao cultivo da soja ao norte e a atrazina associada ao milho na região sul. O metabólito deetil-atrazina relacionou-se positivamente com o aumento das áreas sob floresta, em consequência da predominância das áreas de cultivo de milho, que possuem maior frequência de aplicação. O carbendazim, o epoxiconazol e o tebuconazol apresentaram

correções positivas com os atributos da paisagem relacionados as áreas com predominância do cultivo da soja.

Tabela 19. Correlação Ordinal de Spearman para atributos do biofilme, da paisagem e concentrações de agrotóxicos em biofilmes epilíticos da primavera ( $n = 16$ ) na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Princípio ativo	C	N	Área de Captação	Área de Floresta	Área de Lavoura	Classes de Declividade				
						0-3%	3-12%	12-20%	20-45%	>45%
<b>2.4-D</b>	-0,20	-0,22	0,40	-0,33	0,37	<b>0,50*</b>	0,42	-0,08	-0,37	-0,16
<b>Atrazina</b>	-0,02	-0,03	0,31	-0,04	0,04	-0,26	-0,30	-0,18	0,42	<b>0,50*</b>
<b>Deetil-atrazina</b>	<b>0,56*</b>	0,45	-0,34	<b>0,57*</b>	<b>-0,54*</b>	-0,34	-0,27	-0,16	0,19	0,05
<b>Simazina</b>	-0,07	-0,10	0,40	-0,39	0,40	-0,04	-0,03	0,06	0,17	0,30
<b>Carbendazim</b>	-0,16	-0,22	<b>0,63**</b>	-0,29	0,25	0,11	-0,01	0,19	0,05	0,18
<b>Epoxiconazol</b>	0,04	-0,06	0,05	-0,47	<b>0,53*</b>	<b>0,55*</b>	<b>0,58*</b>	0,35	<b>-0,57*</b>	<b>-0,55*</b>
<b>Tebuconazol</b>	-0,25	-0,36	0,15	<b>-0,48*</b>	<b>0,50*</b>	<b>0,65**</b>	<b>0,59*</b>	-0,08	<b>-0,59*</b>	-0,35
<b>Imidacloprido</b>	-0,11	-0,10	<b>0,70**</b>	-0,39	0,38	0,20	0,14	0,24	-0,08	0,15

\* $p < 0,05$ ; \*\* $p < 0,01$

Os resultados da análise de componentes principais (Tabela 20) demonstram que 71,3% da variância explicada podem ser representadas pelas duas primeiras componentes. Além disso, as comunalidades, que representam o percentual de explicação que uma variável obteve pela análise de componentes principais, estão entre 0,72 e 0,97 (HAIR Jr. et al., 2009).

A primeira componente explicou 40,1% da variação total, estando mais bem representada pelas moléculas do imidacloprido, da simazina e da carbendazim. Deste modo, verifica-se que as moléculas de maior mobilidade no ambiente, moléculas de baixa capacidade adsorptiva a tecidos lipídicos -  $K_{ow}$  e aos coloides orgânicos -  $K_{oc}$  (LEWIS et al., 2016), são aquelas com maior variância quando os biofilmes foram amostrados na primavera. A segunda componente explicou 31,1% da variância e reflete o comportamento das moléculas de moderada capacidade adsorptiva aos coloides, evidenciada pelos valores de  $K_{ow}$  entre 3,0 e 5,0 (LEWIS et al., 2016). As variáveis com maior correlação com a segunda componente deste grupo são: tebuconazol > epoxiconazol > clorpirifós. Assim, confirma-se que os princípios ativos de agrotóxicos são transportados em grande parte dissolvidos na água do escoamento superficial e, em menor escala, também transferidos do solo para os mananciais aquáticos superficiais associados aos coloides orgânicos.

Tabela 20. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem e do biofilme) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos biofilmes da primavera.

Princípio ativo	Componente Principal 1	Componente Principal 2	Comunalidade
2,4-D	-0,52	-0,56	-
Atrazina	-0,58	-0,02	-
Deetil-atrazina	-0,29	-0,07	0,90
Carbendazim	<b>-0,85</b>	-0,32	0,72
Clorpirifós	0,60	<b>-0,73</b>	0,89
Epoxiconazol	0,41	<b>-0,90</b>	0,98
Imidacloprido	<b>-0,86</b>	-0,37	0,74
Simazina	<b>-0,88</b>	-0,28	0,78
Tebuconazol	0,39	<b>-0,91</b>	0,97
$N_{\text{biofilme}}$	0,14	0,18	0,48
$C_{\text{biofilme}}$	0,17	0,15	0,55
AC - Área de Captação	<b>-0,68</b>	-0,30	0,46
FLO - Área com Floresta	0,26	0,34	0,65
LAV - Área com Lavoura	-0,26	-0,36	0,68
Classe de declividade (0-3%)	0,04	-0,44	-
Classe de declividade (3-12%)	0,00	-0,36	-
Classe de declividade (12-20%)	0,19	0,13	-
Classe de declividade (20-45%)	-0,06	0,34	-
Classe de declividade (>45%)	0,01	0,32	-
Autovalor	3,6	2,8	
% da variância total	40,1	31,1	
% acumulada	40,1	71,3	

A análise da representação gráfica biplot das variáveis originais e das componentes 1 e 2 (Figura 26) permitiu identificar conjuntos de amostras de biofilmes epilíticos como maior ou menor contaminação por princípios ativos de agrotóxicos, bem como relacionar as possíveis vias de transporte. Verifica-se que 50% dos biofilmes amostrados nas sub-bacias do Rio Capingui e do Arroio Marau e 75% dos biofilmes coletados do Rio Guaporé têm alta contaminação. Quanto as vias de transporte, verifica-se maior expressividade dos biofilmes amostrados ao longo do eixo dos compostos mais solúveis indicando que a principal via de transporte está relacionada ao movimento da água na paisagem.

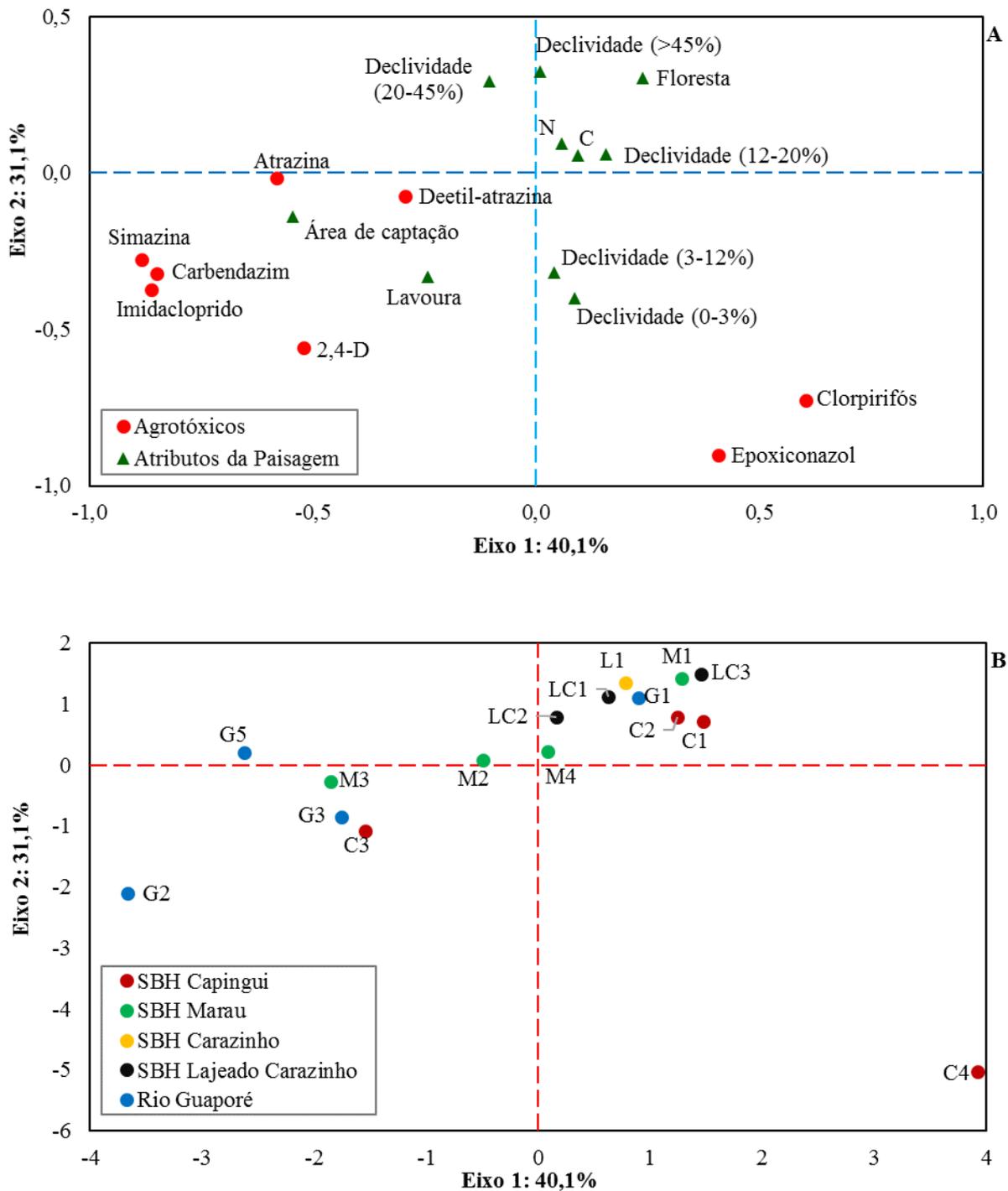


Figura 26. Relação entre o componente principal 1 (fator 1) e o componente principal 2 (fator 2), dos agrotóxicos acumulados em biofilmes da primavera e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), na bacia hidrográfica do Rio Guaporé - RS.

Os biofilmes epilíticos ocorrentes na rede fluvial do Rio Guaporé amostrados no outono apresentaram correlações de Spearman moderadas (0,48–0,70) e fortes (0,71 – 0,83) entre as concentrações dos princípios ativos de agrotóxicos e os atributos da paisagem. Dentre as variáveis, a deetil-atrazina, a área de captação e a classe de relevo moderadamente ondulado (12–20%) não apresentaram correlações com as demais variáveis (Tabela 21). Esses resultados demonstram: (i). Não haver comportamento distinto entre as classes e os princípios ativos de agrotóxicos com os atributos da paisagem; (ii). As áreas de captação com maior porcentagem de lavouras e mais planas tendem a apresentar biofilmes com maiores concentrações dos princípios ativos; (iii). A relação entre matéria orgânica dos biofilmes e as moléculas mais apolares (epoxiconazol e tebuconazol) foram evidenciadas, provavelmente, em função do efeito de concentrações diluídas.

Tabela 21. Correlação Ordinal de Spearman para atributos do biofilme, da paisagem e concentrações de agrotóxicos em biofilmes epilíticos (n = 18) no outono na bacia hidrográfica do Rio Guaporé, Brasil.

Princípio Ativo	C	N	Área de Captação	Área de Floresta	Área de Lavoura	Classes de Declividade				
						0-3%	3-12%	12-20%	20-45%	>45%
<b>2,4-D</b>	0,16	0,13	-0,06	<b>-0,64**</b>	<b>0,68**</b>	<b>0,57*</b>	<b>0,61*</b>	0,03	<b>-0,52*</b>	<b>-0,48*</b>
<b>Atrazina</b>	0,21	0,09	-0,13	-0,37	0,39	<b>0,67**</b>	<b>0,63**</b>	-0,20	<b>-0,64**</b>	<b>-0,51*</b>
<b>Deetil-atrazina</b>	-0,01	0,01	-0,18	-0,31	0,37	0,17	0,19	-0,14	-0,08	-0,02
<b>Simazina</b>	0,14	0,13	-0,03	<b>-0,56*</b>	<b>0,53*</b>	<b>0,63**</b>	<b>0,57*</b>	-0,24	<b>-0,54*</b>	-0,31
<b>Carbendazim</b>	0,18	0,13	-0,04	<b>-0,72***</b>	<b>0,72***</b>	<b>0,83***</b>	<b>0,77***</b>	-0,08	<b>-0,74***</b>	<b>-0,56*</b>
<b>Epoxiconazol</b>	<b>0,55*</b>	<b>0,54*</b>	-0,06	<b>-0,60**</b>	<b>0,61**</b>	<b>0,64**</b>	<b>0,70**</b>	0,06	<b>-0,66**</b>	<b>-0,62**</b>
<b>Tebuconazol</b>	<b>0,57*</b>	<b>0,53*</b>	0,25	<b>-0,61**</b>	<b>0,63**</b>	<b>0,64**</b>	<b>0,67**</b>	-0,02	<b>-0,62*</b>	<b>-0,52*</b>
<b>Imidacloprido</b>	0,31	0,28	0,05	<b>-0,75***</b>	<b>0,76***</b>	<b>0,77***</b>	<b>0,83***</b>	0,11	<b>-0,78***</b>	<b>-0,72***</b>

\* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$

Os resultados da análise de componentes principais referente aos biofilmes epilíticos coletados no outono estão apresentados na Tabela 22. As duas primeiras componentes representam 83,3% da capacidade de explicação da variação total do conjunto de amostras. Em cada componente, as variáveis originais com cargas mais altas foram consideradas as mais importantes e com maior influência sobre o rótulo para representar a componente.

Na 1ª componente principal (CP1) foram pré-selecionadas a atrazina, a deetil-atrazina, o clorpirifós, a simazina, o epoxiconazol e o tebuconazol, indicando que essa componente está relacionada ao cultivo do milho. Já na 2ª componente principal (CP2), as variáveis de maior

carregamento foram imidacloprido > carbendazim > 2.4-D, representando os agrotóxicos mais utilizados na cultura da soja.

Tabela 22. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem e do biofilme) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos biofilmes do outono.

Princípio ativo	Componente Principal 1	Componente Principal 2	Comunalidade
2,4-D	-0,60	<b>-0,62</b>	-
Atrazina	<b>-0,93</b>	0,26	<b>0,87</b>
Deetil-atrazina	<b>-0,84</b>	0,11	0,70
Carbendazim	-0,58	<b>-0,57</b>	-
Clorpirifós	<b>-0,85</b>	0,45	0,73
Epoxiconazol	<b>-0,91</b>	0,36	0,83
Imidacloprido	-0,61	<b>-0,72</b>	<b>0,90</b>
Simazina	<b>-0,78</b>	-0,28	0,60
Tebuconazol	<b>-0,92</b>	0,35	0,85
$N_{\text{biofilme}}$	-0,36	-0,10	-
$C_{\text{biofilme}}$	-0,34	0,05	-
AC - Área de Captação	0,23	0,23	-
FLO – Área com Floresta	0,36	0,33	-
LAV – Área com Lavoura	-0,38	-0,34	-
Classe de declividade (0-3%)	-0,55	-0,37	-
Classe de declividade (3-12%)	-0,46	-0,43	-
Classe de declividade (12-20%)	0,15	0,12	-
Classe de declividade (20-45%)	0,45	0,39	-
Classe de declividade (>45%)	0,38	0,35	-
Autovalor	5,7	1,8	
% da variância total	62,9	20,4	
% acumulada	62,9	83,3	

A análise conjunta da representação gráfica biplot das variáveis originais e dos pontos de amostragem dos biofilmes nos componentes 1 e 2 (Figura 27) permitiu identificar os biofilmes com maior e menor concentração dos agrotóxicos; e dentre os pontos com maior contaminação relacionar se a contaminação tem origem no manejo do cultivo do milho ou da soja.

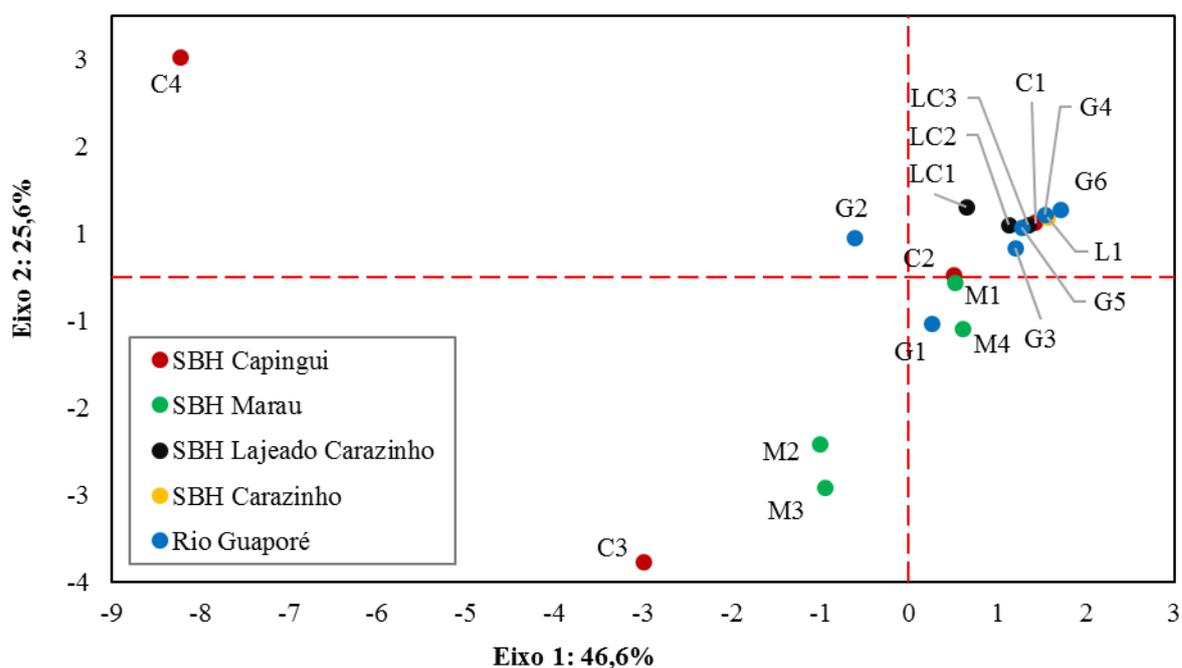
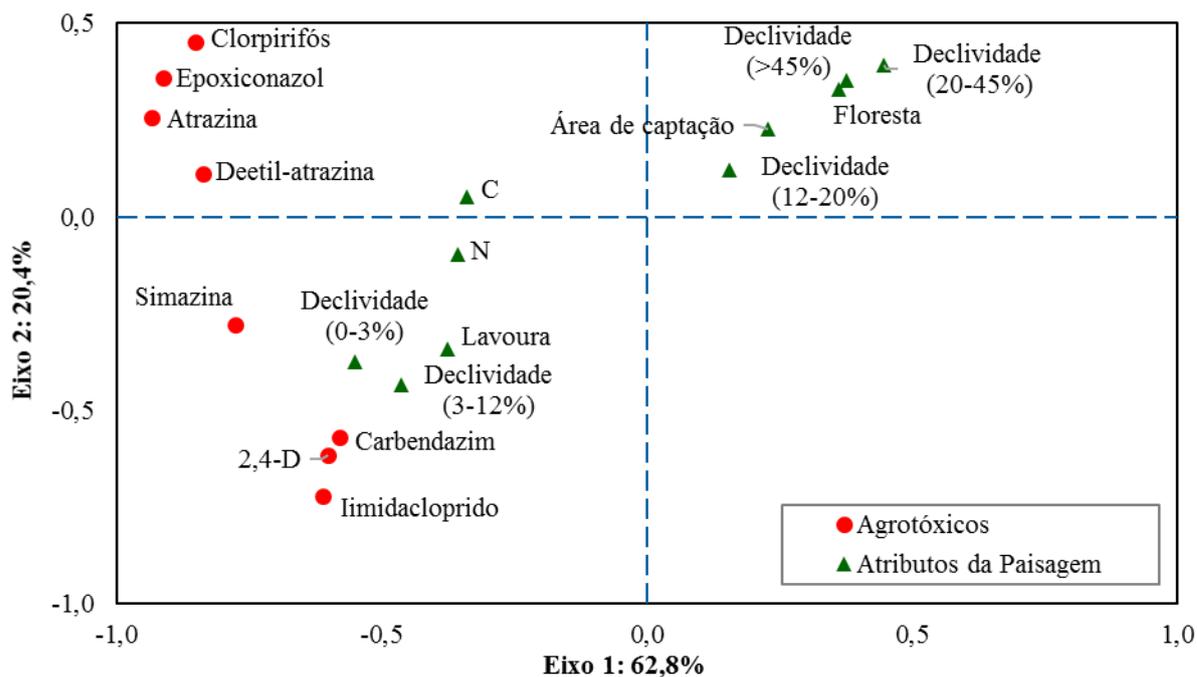


Figura 27. Relação entre o componente principal 1 (Eixo 1) e o componente principal 2 (Eixo 2), dos agrotóxicos acumulados em biofilmes do outono e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), na bacia hidrográfica do Rio Guaporé - RS.

Os biofilmes com maior contaminação de agrotóxicos estão localizados nas sub-bacias hidrográficas da região Norte. Os biofilmes coletados no exutório do Rio Capingui apresentam a concentração mais elevada dos princípios ativos usados na cultura do milho (Componente Principal 1). Enquanto que, os biofilmes coletados a 17 km da barragem do Capingui e nos dois pontos a montante da cidade de Marau apresentam maiores relações com os contaminantes usados na soja (Componente Principal 2). Os demais biofilmes estavam menos impregnados com agrotóxicos e não foi possível estabelecer relação com a natureza da contaminação. Novamente fica evidente que o uso de biofilmes epilíticos endógenos como matriz para análise de moléculas de agrotóxicos é uma alternativa viável e altamente recomendada para diagnosticar a saúde dos mananciais de água, desde que se leve em consideração as capacidades diferenciais de adsorção dos contaminantes.

Os resultados da análise de componentes principais referente aos biofilmes epilíticos coletados na primavera e no outono estão apresentados na Tabela 23

Tabela 23. Extração de componentes principais para o conjunto de agrotóxicos e para as variáveis suplementares (atributos da paisagem e do biofilme) com seus respectivos coeficientes fatoriais, autovalores e variância acumulada, referente aos biofilmes da primavera e do outono.

Princípio ativo	Componente Principal 1	Componente Principal 2	Comunalidade
2,4-D	<b>-0,78</b>	0,01	-
Atrazina	-0,62	-0,31	-
Deetil-atrazina	-0,75	0,04	
Carbendazim	<b>-0,89</b>	-0,24	
Clorpirifós	-0,18	<b>0,94</b>	
Epoconazol	-0,37	<b>0,92</b>	
Imidacloprido	<b>-0,91</b>	-0,24	
Simazina	<b>-0,89</b>	-0,30	
Tebuconazol	-0,36	<b>0,91</b>	
$N_{\text{biofilme}}$	-0,34	0,04	
$C_{\text{biofilme}}$	-0,28	0,12	
Área de Captação	-0,14	-0,16	
Área com Floresta	0,25	-0,09	
Área com Lavoura	-0,26	0,10	
Classe de Declividade (0-3%)	-0,23	0,30	-
Classe de Declividade (3-12%)	-0,21	0,22	-
Classe de Declividade (12-20%)	0,12	0,01	-
Classe de Declividade (20-45%)	0,19	-0,24	-
Classe de Declividade (>45%)	0,19	-0,20	-
Autovalor	4,3	2,9	
% da variância total	47,4	31,9	
% acumulada	47,4	79,3	

. Os resultados da Tabela 21 demonstram que as duas primeiras componentes principais representam 79,3% da capacidade de explicação da variação total do conjunto dos dados. A primeira componente principal representada pelo imidacloprido, simazina e carbendazim explicou 47,4% da variação total; enquanto que a segunda componente principal explicou 31,9% da variância total, sendo representada pelo tebuconazol, epoxiconazol e clorpirifós.

A análise conjunta da representação gráfica biplot das variáveis originais e das amostras nas componentes 1 e 2 (Figura 28) evidencia as elevadas correlações positivas entre o epoxiconazol, o tebuconazol e o clorpirifós; e entre o carbendazim, a simazina e o imidacloprido, sendo que estes dois grupos são fracamente correlacionados.

Sob este enfoque, verifica-se que apenas no exutório do Rio Capingui houve elevada relação com os compostos de maior caráter apolar e que em 97% dos ambientes amostrados a variação está em função dos compostos mais polares. De modo geral, têm-se que as concentrações de agrotóxicos presentes nos biofilmes epilíticos coletados na primavera foram superiores às encontradas durante o outono.

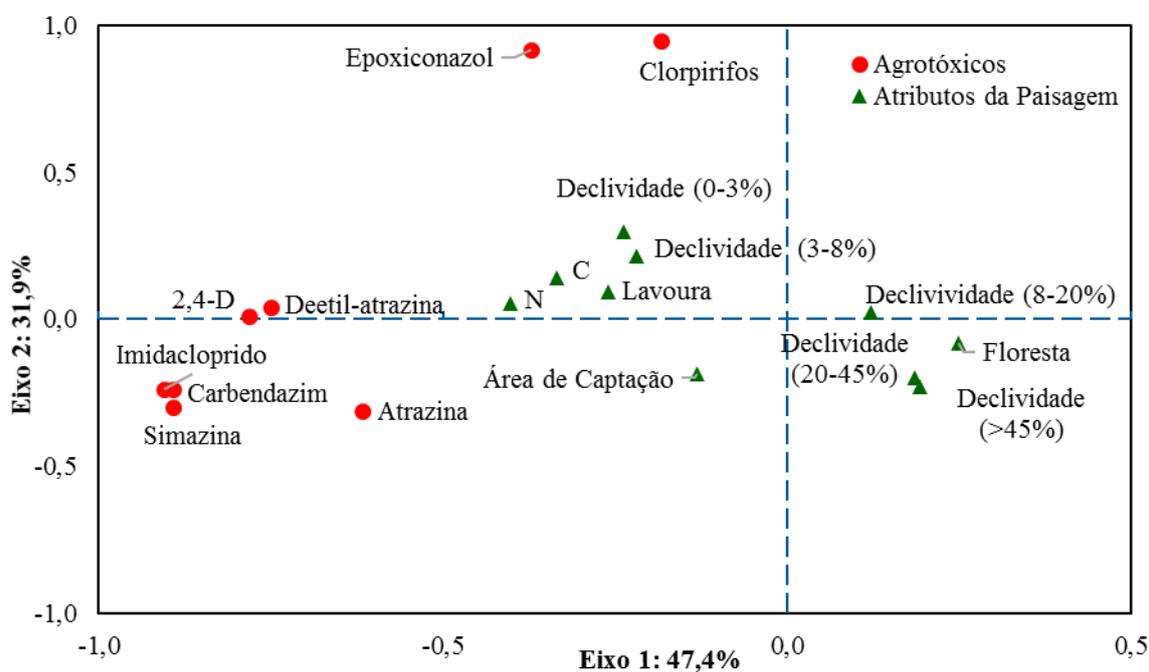


Figura 28. Relação entre o componente principal 1 (Eixo 1) e o componente principal 2 (Eixo 2), dos agrotóxicos acumulados em biofilmes da primavera e do outono e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), na bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS (Continua)

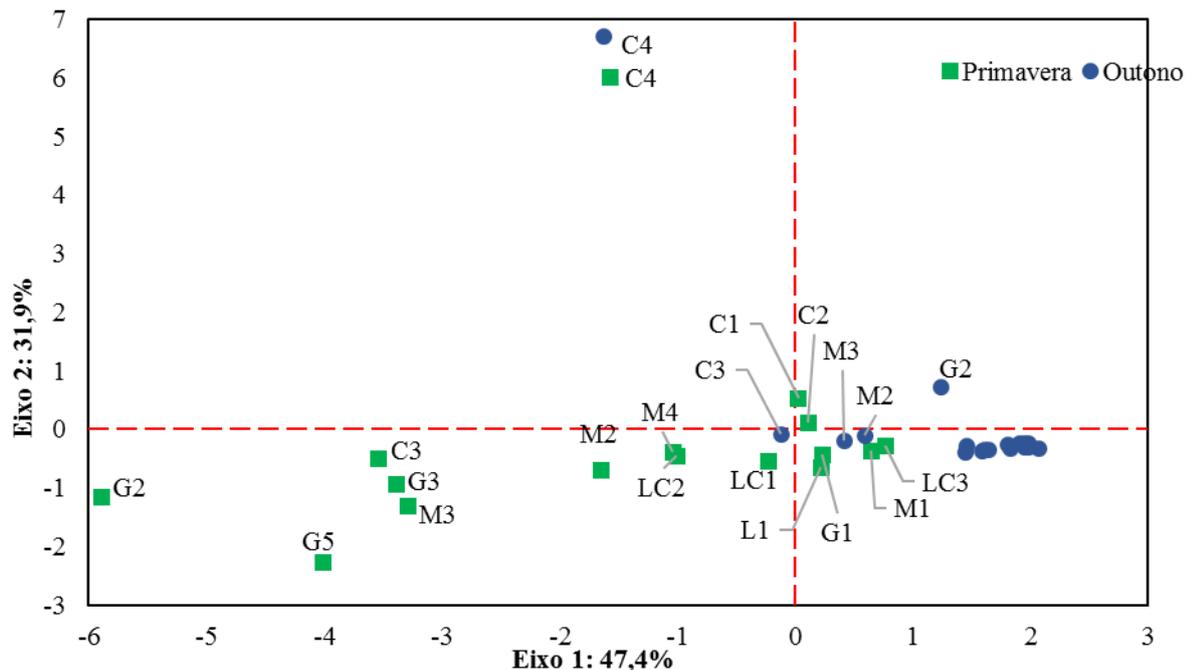


Figura 28. Relação entre o componente principal 1 (Eixo 1) e o componente principal 2 (Eixo 2), dos agrotóxicos acumulados em biofilmes da primavera e do outono e dos atributos da paisagem (A); entre os pontos amostrados (B), na bacia hidrográfica do Rio Guaporé – RS. (Conclusão)

### 7.3.4 Conclusões

- Os biofilmes epilíticos bioacumularam os princípios ativos 2,4-D, atrazina, carbendazim, clorpirifós, deetil-atrazina, epoxiconazol, imidacloprido, simazina, tebuconazol, nicosulfurom, metconazol, procloraz, protioconazol, clorotolurom, mesosulfurom-metil, prosulfurom, mesotriona, isoproturom, tifensulfurom-metil e o boscalida.
- Independentemente do local de monitoramento, todos os biofilmes epilíticos da rede fluvial do Rio Guaporé estavam impregnados com princípios ativos de agrotóxicos.
- Os biofilmes epilíticos amostrados na primavera continham maior frequência e concentração de agrotóxicos comparativamente a coleta realizada no outono.
- Os biofilmes epilíticos monitorados na região Norte, predomínio do cultivo da soja em sistema plantio direto, continham maior concentração de fungicidas comparativamente àqueles ocorrentes nas águas da região Sul.
- Os biofilmes epilíticos endógenos mostraram-se muito efetivos como diagnóstico da ocorrência de agrotóxicos independentemente da polaridade das moléculas ou da época de amostragem.

#### 7.4 QUAL MATRIZ UTILIZAR PARA MONITORAR A OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS NO MEIO AQUÁTICO?

A ocorrência dos agrotóxicos no ecossistema aquático é motivo de grande preocupação mundial. A sua presença nas águas, minimamente, corrobora para a redução da oferta de água potável e/ou aumento no custo de tratamento da água. Mas, também promovem danos à saúde da população e dos ecossistemas, em especial nos países em desenvolvimento que possuem limitações técnicas e financeiras para a adoção de sistemas de monitoramento dos resíduos desses compostos nas águas.

Acredita-se que é mais importante adotar sistemas de monitoramento da ocorrência dos agrotóxicos robustos nas águas, do que definir valores máximos permitidos nos ecossistemas. Diversos estudos têm demonstrado a co-ocorrência de diversos princípios ativos nos ecossistemas aquáticos. A determinação de valores individuais não refletirá o risco potencial da exposição às múltiplas misturas e as relações existentes. O sinergismo entre contaminantes denota um sistema altamente complexo que afeta negativamente os seres vivos, denominado “Biosemiotic Entropy”, com consequências degradativas ou de bloqueio das funções dos genes, dos hormônios, dos neurotransmissores e de outros sistemas regulatórios necessários aos sistemas vivos (KENNEDY et al., 2016).

No Brasil existem 381 princípios ativos de agrotóxicos com autorização para uso agrônomico. No entanto, as normatizações brasileiras sobre a potabilidade da água e a classe de uso dos corpos de água dispõem de critérios para avaliar a conformidade inferior a 10% desse total. Torna-se ainda mais grave ao verificar que o milho, o cereal com maior distribuição espacial no território brasileiro, possui 108 princípios ativos de herbicidas, fungicidas e inseticidas registrados para uso, porém apenas 16 deles estão presentes na portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde. Para agravar o descaso com a contaminação ambiental da água, essa portaria exige apenas uma amostra a cada semestre. Alguns estudos têm demonstrado que mesmo após anos da suspensão do uso de determinado agrotóxico, sua ocorrência é frequentemente verificada nos ecossistemas aquáticos.

Mundialmente, as concentrações de agrotóxicos nas águas de superfície encontram-se entre as faixas de  $\text{ng}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Devido a heterogeneidade das propriedades físico-químicas e aos diversos fatores socioambientais a entrada desses contaminantes no ecossistema aquático pode acontecer em diferentes tempos e intensidades. E mesmo quando transferido para o meio aquático a sua partição na fase água, dependente do seu caráter polar ou apolar, pode estar em baixíssima concentração não permitindo sua detecção por esse sistema de amostragem ativa.

A não detecção não é indicativo da sua ausência ou da ausência de risco em causar efeitos adversos nos ecossistemas. Apenas reflete a baixa capacidade do sistema de monitoramento em detectar e representar temporalmente a contaminação.

Para superar essas limitações Petty et al. (2002) desenvolveram e patentearam um dispositivo de amostragem de compostos orgânicos polares (POCIS). Esse dispositivo apresenta elevado potencial para a detecção em decorrência da pré-concentração *in situ* dos compostos orgânicos presentes nas águas em baixíssimas concentrações (GONZALEZ-REY et al., 2015; MIÈGE et al., 2012). Entre os anos de 2004 a 2011 mais de 300 compostos individuais já foram detectados em POCIS, sendo 103 princípios ativos de agrotóxicos, entre os quais a atrazina e a simazina foram os mais recorrentes (HARMAN et al., 2012).

Alternativamente, Sabater et al. (2007) propuseram a utilização dos biofilmes para detectar e avaliar a ocorrência de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos. Os biofilmes são estruturas biológicas formadas por bactérias, algas, fungos e microfauna que estão em estreito contato físico, embebidos numa matriz de mucopolissacarídeos secretada pelos microrganismos (SABATER et al., 2007; MONTUELLE et al., 2010). Essa matriz também denominada de substâncias poliméricas extracelulares foi descrita por Flemming (1995) como de elevada reatividade por apresentar grupos catiônicos em açúcares aaminados e proteínas; grupos aniônicos em ácidos urânicos e de proteínas; grupos apolares em proteínas (tais como aminoácidos aromáticos); grupos com um elevado potencial de pontes de hidrogênio (tais como os polissacarídeos). Essa composição heterogênea se configura como uma matriz de elevada capacidade na sorção de compostos químicos com diferentes propriedades físico-químicas. E por serem os primeiros organismos a entrarem em contato com os contaminantes nos ecossistemas aquáticos (SABATER et al., 2007), os qualificam como amostradores bioacumuladores em sistemas de monitoramento.

Os dados obtidos pelo monitoramento da ocorrência de moléculas agrotóxicos na rede fluvial da Bacia Hidrográfica do Rio Guaporé, apresentados até aqui separadamente para cada método de amostragem, agora permite tecer algumas considerações a respeito dos ganhos obtidos com o uso dos biofilmes em relação a amostragem ativa de água.

Na tabela 24 são apresentadas algumas moléculas de agrotóxicos representativas de grupos diferentes polaridades e que estavam presentes na rede fluvial da Bacia Hidrográfica do Rio Guaporé. Verifica-se que a média de detecção da ocorrência desses agrotóxicos quando utilizado o sistema de amostragem ativa, associado ao preparo da amostra via SPE e detecção pelo Acquity UPLC com detector triplo quadrupolo, foi em média de apenas 33%. Porém os valores detectados variaram de 0% (2,4-D e epoxiconazol) à 94% (atrazina).

Independente do sistema de extração e de detecção adotado, a captação de moléculas com a amostragem ativa apresenta baixa frequência, mesmo que a amostragem da água seja feita durante o período de maior consumo de agrotóxico, como foi o caso do presente estudo.

Tabela 24. Frequência de detecção de moléculas de agrotóxicos representativas de classes de polaridade e que foram detectadas na rede fluvial da Bacia Hidrográfica do Rio Guaporé através da amostragem ativa, passiva com auxílio de resina e biofilmes.

Princípio Ativo	Primavera		Outono	
	Água (n = 18)	Biofilme (n = 16)	Pocis (n = 16)	Biofilme (n = 18)
2,4-D	0	100	100	100
Imidacloprido	11	100	75	67
Carbendazim	56	100	100	100
Simazina	89	100	94	72
Atrazina	94	100	100	83
Epoxiconazol	0	100	50	78
Tebuconazol	11	100	75	83
Clorpirifós	0	100	0	78

A baixa frequência de detecção dos agrotóxicos quando utilizado a amostragem ativa tem sido recorrente mesmo nas áreas e nas épocas com intensa aplicação agrotóxicos, a exemplo dos estados de São Paulo e Mato Grosso. Montagner et al. (2014) monitoraram a ocorrência de 12 agrotóxicos nas águas de 13 rios do estado de São Paulo, que possuem áreas de captação sob cultivo, expressivo e próximo, de cana-de-açúcar, de soja, de algodão, de café e de citrus. Nesse trabalho, o limite de detecção obtido pelos autores variou de 1 a 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , contudo a detecção média foi de apenas 14%. A frequência da atrazina foi 46%, do carbendazim de 85%, do clorpirifós de 0%, do epoxiconazol de 4,3%, do tebuconazol de 13%. No estudo de Moreira et al. (2012) esses valores foram ainda menores, a frequência de detecção média foi de 5 a 10%. Cabe salientar que de detecção esteve inferior a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  e que os rios amostrados situam-se nas áreas com a maior expressividade do agronegócio brasileiro (Lucas do Rio Verde e Campo Verde).

Em contraste, ao utilizar os biofilmes epilíticos como método de amostragem passiva, biológica e endógena, associado a extração pressurizada e SPE e detecção por Tempo-de-Vôo com UHPLC, a ocorrência foi de 100% para todas as moléculas (Tabela 22). Os biofilmes permitiram aumentar a identificação da contaminação dos ecossistemas aquáticos em 330% quando comparado a amostragem ativa, evidenciando que os biofilmes epilíticos são matrizes

eficazes à sorção de agrotóxicos e, portanto, são mais adequados ao monitoramento da qualidade da água em escala de bacias hidrográficas.

A sorção de agrotóxicos em biofilmes epilíticos, até o presente trabalho, tinha sido constatada apenas em experimentos laboratoriais (LAWRENCE et al., 1995). No entanto, o trabalho de Laurent (2013) foi pioneiro na sorção de medicamentos farmacêuticos em ambientes aquáticos naturais sob pressão antrópica. Em sua publicação, Aubertheu et al. (2017) verificaram 72% de frequência média de detecção de 11 compostos farmacêuticos em 12 amostras de biofilmes. Apenas o metronidazol e o ioheol apresentaram frequência de detecção de 0 e 33%, respectivamente, ao passo que os demais compostos apresentaram valores variando de 58 a 100% nos biofilmes epilíticos do Rio Vienne – França.

No outono, período de baixas taxas e frequências de aplicação de agrotóxicos, utilizou-se o dispositivo POCIS para fins de comparação com os biofilmes epilíticos. O percentual médio de ocorrência de moléculas de agrotóxicos captados pelo POCIS foi de 74%, sendo que os valores variaram de 0% para o clorpirifós a 100% para o 2,4-D, a atrazina e o carbendazim. Diferentemente da comparação entre a amostragem ativa e os biofilmes, a amostragem passiva e os biofilmes apresentaram comportamento similares. O POCIS tem sido recomendado como matriz captora de agrotóxicos, de produtos farmacêuticos e de retardantes de chama (PETTY et al., 2004; ALVAREZ et al., 2014; POULIER et al., 2014; BAYEN et al., 2014; HARMAN et al., 2012). Esses dispositivos apresentam elevado potencial para a detecção em decorrência da pré-concentração *in situ* dos compostos orgânicos presentes nas águas em baixíssimas concentrações (GONZALEZ-REY et al., 2015; MIÈGE et al., 2012).

No presente estudo, entretanto, o POCIS não se demonstrou hábil na captação do clorpirifós presente no Rio Guaporé e seus afluentes, como já não tinha sido quantificado na amostragem ativa. Provavelmente, a não detecção tenha sido decorrente do seu coeficiente partição octanol-água elevado ( $K_{ow}$  4,7), o qual assegura maior retenção desses compostos em matrizes apolares, como as substâncias orgânicas, reduzindo sua concentração em solução e, conseqüentemente, diminuindo sua exposição ao POCIS e sua detecção em amostras de água.

Embora o uso do amostrador passivo, POCIS, seja promissor em melhorar o sistema de detecção de contaminantes nas águas fluviais, existem lacunas do conhecimento que precisam ser superadas, para tornar o monitoramento mais eficiente na detecção dos agrotóxicos, bem como para fins comparativos em cada estudo e entre estudos trabalhos. Vários fatores limitam a captação de agrotóxicos pelos POCIS. Entre eles, destaca-se a variabilidade na retenção das moléculas nas membranas que protegem o adsorvente

(HARMAN et al., 2012). As interações das moléculas orgânicas dissolvidas na água com as membranas têm sido propostas para explicar o retardamento da adsorção do analito pelo adsorvente (HARMAN et al., 2008).

No estudo realizado por Lissalde et al. (2014) o acúmulo de moléculas orgânicas na membrana variou de 3 a 60% e foi correlacionado com a estrutura molecular e não com a polaridade. Essa conclusão foi obtida após verificar que o diurom, o DCPMU e a azoxistrobina, compostos com polaridade moderada (entre 2,5 e 3,4), estiveram mais presentes na membrana do que no sorvente. Enquanto que a atrazina, a terbutilazina e o dimetomorfo, compostos de mesma classe de polaridade entre 2,68 e 3,40, estiveram mais presentes no sorvente do que na membrana.

Além da interferência da membrana, as condições de exposição *in-situ* (taxas de fluxo de água, temperatura, pH e incrustações) podem alterar as taxas de captação de compostos orgânicos monitorados (HARMAN et al., 2011; HARMAN et al., 2012). Os biofilmes estavam impregnados com moléculas de agrotóxicos, com frequência mínima de 67% para o imidacloprido e máxima de 100% para o 2,4-D e o carbendazim (Tabela 22).

Na Figura 29 verifica-se que a detecção dos princípios ativos de agrotóxicos nos sistemas de amostragem ativa e passiva estiveram dependentes da polaridade das moléculas. No entanto, os biofilmes demonstraram-se efetivos na captação de todos os agrotóxicos analisados, com polaridade variando de  $-0,82$  a  $4,70$ , com frequência de detecção acima de 67% para todos os agrotóxicos em diferentes épocas.

A comparação dos três sistemas de amostragem de moléculas de agrotóxicos presentes na rede fluvial do Rio Guaporé revelou que os biofilmes epilíticos como captadores naturais e endógenos são muito promissores para o monitoramento da saúde dos rios. Além disso, os biofilmes epilíticos por serem os primeiros organismos a entrarem em contato com as moléculas de agrotóxicos nos ecossistemas aquáticos tornam-se matriz excelente para a detecção precoce da contaminação aquáticas em sistemas de monitoramento em escala de bacia hidrográfica. A adoção dos biofilmes epilíticos como matriz natural e endógena são inclusive mais eficazes do que o uso de outros organismos vivos, como o monitoramento em tecidos de peixes (BECKER et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2015), pois devido a mobilidade desses organismos no ambiente e por estarem situado em níveis tróficos mais elevados, não são fiéis representantes da contaminação espacial e temporal. Assim como, o uso de vertebrados não são bons indicadores por não responderem imediatamente as pequenas alterações nas concentrações de agrotóxicos disponíveis no ambiente monitorado.

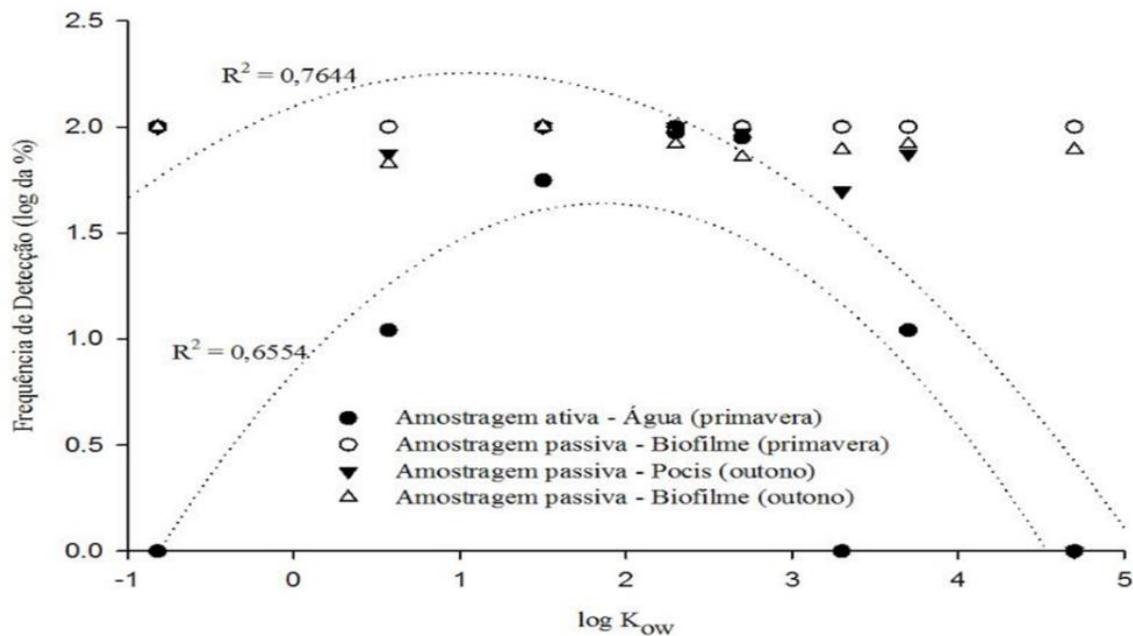


Figura 29. Frequência de detecção de moléculas de agrotóxicos em função de suas polaridades e métodos de captura (ativa, passiva e biofilmes).

Deste modo fica evidente que o uso de biofilmes epilíticos endógenos como matriz para análise de moléculas de agrotóxicos é uma alternativa viável e altamente recomendada para diagnosticar a saúde dos mananciais de água, desde que se leve em consideração as capacidades diferenciais de adsorção dos contaminantes.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.** Disponível em: <[http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 6/11/2016.

AHRENS, L.; DANESHVAR, A.; LAU, A. E.; KREUGER, J. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1405, p. 1–11, maio 2015.

ALVAREZ, D. A.; MARUYA, K. A.; DODDER, N. G.; LAO, W.; FURLONG, E. T.; SMALLING, K. L. Occurrence of contaminants of emerging concern along the California coast (2009-10) using passive sampling devices. **Marine Pollution Bulletin**, v. 81, n. 2, 2014.

ALVAREZ, D. A.; PETTY, J. D.; HUCKINS, J. N.; JONES-LEPP, T. L.; GETTING, D. T.; GODDARD, J. P.; MANAHAN, S. E. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 7, p. 1640, 2004.

ALVAREZ, D. A.; STACKELBERG, P. E.; PETTY, J. D.; HUCKINS, J. N.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; MEYER, M. T. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. **Chemosphere**, v. 61, n. 5, p. 610–622, nov. 2005.

ANCION, P.-Y.; LEAR, G.; NEALE, M.; ROBERTS, K.; LEWIS, G. D. Using biofilm as a novel approach to assess stormwater treatment efficacy. **Water research**, v. 49, p. 406–15, 1 fev. 2014.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos - PARA.** Brasília, 2016. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015\\_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8](http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8)>. Acesso em: 10 dez. 2016.

APARICIO, V. C.; GERÓNIMO, E. de; MARINO, B.; PRIMOST, J.; CARRIQUIRIBORDE, P.; COSTA, J. L. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1866–73, nov. 2013.

ARIAS-ESTEVEZ, M.; LOPEZ-PERIAGO, E.; MARTINEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GANDARA J.; MEJUTO, J.-C.; GARCIA-RIO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 123, n. 4, p. 247–260, fev. 2008.

ARMAS, E. D. DE; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F. DOS; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119–1127, 2007.

AUBERTHEAU, E.; STALDER, T.; MONDAMERT, L.; PLOY, M.; DAGOT, C.; LABANOWSKI, J. Science of the Total Environment Impact of wastewater treatment plant discharge on the contamination of river biofilms by pharmaceuticals and antibiotic resistance. **Science of the Total Environment**, The, v. 579, p. 1387–1398, 2017

AZEVEDO, D. A.; SILVA, T. R.; KNOPPERSB, B. A.; SCHULZ-BULLC, D. Triazines in the Tropical Lagoon System of Mundaú-Manguaba, NE-Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 6, p. 1096–1105, 2010.

AZEVEDO, J. C. R.; MOURA, E. R. R. DE; SANTOS, M. M. DOS. Determination of pesticides in the water and sediment of the River Piquiri | Determinação de pesticidas na água e sedimento do Rio Piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, 2016.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C.; **Trace Determination of Pesticides and their degradation products in water**, 2nd ed., Elsevier: Amsterdam, 2003.

BAYEN, S.; SEGOVIA, E.; LOH, L. L. L. L.; BURGER, D. F. D. F.; EIKAAS, H. S. H. S.; KELLY, B. C. B. C. Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters. **Science of the Total Environment**, n. 1, p. 15–22, jun. 2014.

BECKER, A. G.; MORAES, B. S.; MENEZES, C. C.; LORO, V. L.; SANTOS, D. R.; REICHERT, J. M.; BALDISSEROTTO, B. Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silver catfish, *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 6, p. 1734–1739, 2009.

BOHN, T.; COCCO, E.; GOURDOL, L.; GUIGNARD, C.; HOFFMANN, L. Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: origin and fate of potential endocrine-disrupting pesticides. **Food additives & contaminants**, v. 28, n. 8, p. 1041–54, ago. 2011.

BOUIJ, K.; SLEIDERINK, H. M.; SMEDES, F. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 1236–1245, 1998.

BORTOLUZZI, E. C.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872–1876, 2007.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. DOS 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. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 881–887, 2006.

BOTTONI, P.; GRENNI, P.; LUCENTINI, L.; CARACCILO, A. B. Terbutylazine and other triazines in Italian water resources. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 136–142, mar. 2013.

BRASIL. **Resolução do CONAMA nº 357**, de 18 de março de 2005. Brasília, DF:Congresso Nacional, 2005.

BRASIL. **Portaria nº 1469**, de 29 de dezembro de 2000. Ministério da Saúde. Diário Oficial da União. Poder executivo, Brasília, DF, 10 jan 2001.

BRASIL. **Portaria nº 2914**, de 12 de dezembro de 2011. Ministério da Saúde. Diário Oficial da União. Poder executivo, Brasília, DF, 14 dez 2011.

BRASIL, **Decreto nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. <http://www.planalto.gov.br/ccivil03/decreto/2002/D4074compilado.htm>

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **AGROFIT**: Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Brasília, DF, 2003. Disponível em: <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 12 dez. 2016.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 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. Disponível em [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/17802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm).

BRASIL. **Projeto RADAMBRASIL, Folha SH. 22 Porto Alegre e parte das folhas SH. 21 Uruguaiana e SI. 22 Lagoa Mirim**: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra/ Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro: IBGE, 796p. 1986.

BRUCHET, A.; ROUSSEAU, C.; MALLEVIALLE, J. Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics. **Journal American Water Works Association** 82, 66-74. 1990.

BUNZEL, K.; KATTWINKEL, M.; LIESS, M. Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. **Water research**, v. 47, n. 2, p. 597–606, 1 fev. 2013.

CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A.; COSTA, F. P.; D'OCA, M. G. M.; PRIMEL, E. G. Pesticide Residue Determination in Groundwater using Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 4, p. 642–650, 2010.

CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A.; PRIMEL, E. G. Validation of a Method using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography for the Determination of Pesticide Residues in Groundwaters. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 1, p. 125–132, 2009.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; ZANELLA, R.; MARTINS, M. L. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604–1617, 2011.

CALOW, P. In: **Handbook of Ecotoxicology**, vol. 1. Blackwell Scientific Publications. 1993  
CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of pesticides

multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing Region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 6, p. 1111–1117, 2008.

CARTER, A. How pesticides get into water and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, v. 11, n. 4, p. 149–156, 2000.

CARVALHO, S. R. L. DE. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de metais pesados em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras. [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2009.

CELERES. **2º Levantamento de adoção da biotecnologia agrícola no Brasil, safra 2016/17**. Informativo biotecnologia. 2016. Disponível em: <<http://www.celeres.com.br/2o-levantamento-de-adoacao-da-biotecnologia-agricola-no-brasil-safra-201617/>>. Acesso em 20 dez. 2016.

CHICATI, M. L.; NANNI, M. R.; CEZAR, E. Chemical contamination of water in irrigated rice on Paraná State, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v.33, n.4, p.1455-1462. 30 ago. 2012.

COGO, N. P.; LEVIEN, R.; SCHWARZ, R. A. Perdas de solo e água por erosão hídrica influenciadas por métodos de preparo, classes de declive e níveis de fertilidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 743–753, 2003.

CONSELHO DA COMUNIDADE EUROPÉIA. Directiva 98/83/CE do Conselho, de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **J. Ofic.** n° L 330 de 05/12/1998

CRAVEDI, J.; ZALCO, D.; SAVOURET, J.; MENUET, A. Le concept de perturbation endocrinienne et la santé humaine. **MEDECINE/SCIENCES**, v. 23, p. 198–204, 2007.

DALTON, R. L.; PICK, F. R.; BOUTIN, C.; SALEEM, A. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). **Environmental Pollution**, v. 189, p. 134–142, 2014.

DEMOLINER, A.; CALDAS, S. S.; COSTA, F. P.; GONÇALVES, F. F. Development and Validation of a Method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the Determination of Multiple Classes of Pesticides and Metabolites in Water Samples. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 8, p. 1424–1433, 2010.

DENARDIN, J. E.; WILDNER, L. do P. ; FIORIN, J. ; VEIGA, M. da . **Diagnóstico do sistema plantio direto em áreas de produção de grãos de sequeiro dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. In: REUNIÃO SUL-BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 7, 2008, Santa Maria. Ciência do Solo no RS e SC: onde estamos e para onde vamos. Santa Maria: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul, 2008. p. 1-24.

DIDONÉ, E. J.; MINELLA, J. P. G.; REICHERT, J. M.; MERTEN, G. H.; DALBIANCO, L.; BARRROS, C. A. P. DE; RAMON, R. Impact of no-tillage agricultural systems on sediment yield in two large catchments in Southern Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 7, p. 1287–1297, 2014.

DORES, E. F. G. C.; NAVICKIENE, S.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Multiresidue Determination of Herbicidas in Environmental Waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 5, p. 866–873, 2006.

DORIGO, U. DORIGO, U.; BERARD, A.; RIMET, F.; BOUCHEZ, A.; MONTUELLE, B. In situ assessment of periphyton recovery in a river contaminated by pesticides. **Aquatic Toxicology**, v. 98, n. 4, p. 396–406, jul. 2010.

DORNELLES, M. F.; OLIVEIRA, G. T. Effect of atrazine, glyphosate and quinclorac on biochemical parameters, lipid peroxidation and survival in bullfrog tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 66, n. 3, p. 415–29, abr. 2014.

DUONG, T. T.; MORIN, S.; HERLORY, O.; FEURTET-MAZEL, A.; COSTE, M.; BOUDOU, A. Seasonal effects of cadmium accumulation in periphytic diatom communities of freshwater biofilms. **Aquatic toxicology**, v. 90, n. 1, p. 19–28, out. 2008.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos** / 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

FEIX, R. D.; LEUSIN JÚNIOR, S. Painel do agronegócio no Rio Grande do Sul — 2015. **Painel do Agronegócio no Rio Grande do Sul**, Porto Alegre: FEE, p. 1–44, 2015.

FIDA; FAO e PMA. **El estado de la inseguridad alimentaria en el mundo 2015. Cumplimiento de los objetivos internacionales para 2015 en relación con el hambre: balance de los desiguales progresos**. Roma: 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/017/i3027s/i3027s.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 5, p. 659–667, maio 2002.

FLEMMING, H. Sorption sites in biofilms. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 27–33, 1995.

FLEMMING, H.-C.; WINGENDER, J. The biofilm matrix. **Nature reviews. Microbiology**, v. 8, n. 9, p. 623–33, set 2010.

FREIRE, R.; SCHNEIDER, R. M.; FREITAS, F. H. DE; BONIFÁCIO, C. M.; TAVARES, C. R. G. Monitoring of toxic chemical in the basin of Maringá stream. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 34, n. 3, p. 295–302, 28 maio 2012.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; DOMBROSKI, L. F.; NUNES, A. C.; KISHI, R.; T.; BLENINGER, T.; SANEZ, J. Natural Biofilms in Freshwater Ecosystem: Indicators of the Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 3965–3973, 2012.

FRYIRS, K. (Dis) Connectivity in catchment sediment cascades: a fresh look at the sediment delivery problem. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 38, n. 1, p. 30–46, jan. 2013.

FUCHS, S.; HARITOUPOULOU, T.; WILHELMI, M. Biofilms in freshwater ecosystems and their use as a pollutant monitor. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 7-8, p. 137–140, 1996.

GALVÃO, A. **Informativo biotecnologia**. Uberlândia, Minas Gerais: Céleres - Your Agribusiness Intelligence, 2013.

GEBARA, A. B.; ALMEIDA, M. C. DE. Avaliação de termonebulizações de propoxur contra mosquitos através de testes biológicos. **Revista de Saúde Pública**, v. 22, n. 1, p. 1–7, 1988.

GERECKE, A. C.; SCHÄRER, M.; SINGER, H. P.; MÜLLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P.; SÄGESSER, M.; OCHSENBEIN, U.; POPOW, G. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants--current situation and reduction potential. **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 307–15, jul. 2002.

GONZALEZ-REY, M.; TAPIE, N.; MENACH, K. LE; DÉVIER, M.-H.; BUDZINSKI, H.; BEBIANNO, M. J. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1, p. 384–400, 2015.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p. 632–637, 2008.

HAIR JR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, J. B.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. Trad. SANT'ANNA, A. S; CHAVES NETO, A. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 688 p.

HALLMANN, C. A.; FOPPEN, R. P. B.; TURNHOUT, C. A. M. VAN; KROON, H. DE; JONGEJANS, E. Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations. **Nature**, v. 511, n. 7509, p. 341–343, 9 jul. 2014.

HARMAN, C.; ALLAN, I. J.; VERMEIRSSSEN, E. L. M. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler-a critical review. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 31, n. 12, p. 2724–2738, dez. 2012.

HARMAN, C.; BROOKS, S.; SUNDT, R. C.; MEIER, S.; GRUNG, M. Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, n. 5–12, 2011.

HEADLEY, J. V.; GANDRASS, J.; KUBALLA, J.; PERU, K. M.; GONG, Y. Rates of Sorption and Partitioning of Contaminants in River Biofilm. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 24, p. 3968–3973, dez. 1998.

HUERTA, B.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; NANNOU, C.; NAKIS, L.; RUHÍ, A.; ACUÑA, V.; SABATER, S.; BARCELO, D. Science of the Total Environment Determination of a broad spectrum of pharmaceuticals and endocrine disruptors in bio film from a waste water

treatment plant-impacted river. **Science of the Total Environment**, v. 540, p. 241–249, 2016.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil**. Brasília, 2016. Disponível em: <[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidade\\_ambiental/relatorios/2014/os\\_dez\\_ias\\_ve ndidos\\_2014.xls](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidade_ambiental/relatorios/2014/os_dez_ias_ve_ndidos_2014.xls)>. Acesso em: 20 out. 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2010. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>> Acesso em 12 de mar. 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agropecuário - 2006**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em 12 de mar. 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612>> Acesso em 20 jan. 2017.

IBRAHIM, I.; TOGOLA, A.; GONZALEZ, C. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 6, p. 3679–3687, 8 jun. 2013.

ICMBio - INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE. **Plano de Manejo da Floresta Nacional de Passo Fundo: Resumo Executivo**. Florianópolis, 2011. Disponível em: <[http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/Resumo\\_exec\\_PF\\_abril\\_2012\\_Final.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/Resumo_exec_PF_abril_2012_Final.pdf)> Acesso em: 03 mar. 2015.

JABLONOWSKI, N. D.; KÖPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Persistence of <sup>14</sup>C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 157, n. 7, p. 2126–31, jul. 2009.

JÁLOVÁ, V.; JAROŠOVÁ, B.; BLÁHA, L.; GIESY, J. P.; OCELKA, T.; GRABIC, R.; JURČÍKOVÁ, J.; VRANA, B.; HILSCHEROVÁ, K. Estrogen-, androgen- and aryl hydrocarbon receptor mediated activities in passive and composite samples from municipal waste and surface waters. **Environment International**, v. 59, 2013.

JAMES, C. Global Status of Commercialized Biotech/GM Crops: 2010. ISAAA **Brief No. 42**. ISAAA: Ithaca, NY. 2010.

JESCHKE, P.; NAUEN, R.; SCHINDLER, M.; ELBERT, A. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids (dagger). **Journal of agricultural and food chemistry**, n. July, p. 1–7, 2010.

KENNEDY, D.; SENEFF, S.; DAVIDSON, O. R.; JR, H. J.; BE. Environmental Toxicants and Infant Mortality in the USA. Peertechz Journal of Biological Research and Development Citation Peertechz **J Biol Res Dev**, v. 1, n. 1, p. 36–61, 2016.

KIM TIAM, S.; MORIN, S.; PESCE, S.; FEURTET-MAZEL, A.; MOREIRA, A.; GONZALEZ, P.; MAZZELLA, N. Environmental effects of realistic pesticide mixtures on

natural biofilm communities with different exposure histories. **The Science of the total environment**, v. 473–474, p. 496–506, 1 mar. 2014.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBREDA, A.; GONZÁLEZ, S.; CORTINA, J. L.; ALDA, M. L. de; BARCELÓ, D. Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). **Chemosphere**, v. 86, n. 1, p. 8–16, jan. 2012.

KOITER, A. J.; LOBB, D. A.; OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L.; TIESSEN, K. H. D.; LI, S. Investigating the role of connectivity and scale in assessing the sources of sediment in an agricultural watershed in the Canadian prairies using sediment source fingerprinting. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, n. 10, p. 1676–1691, 21 dez. 2013.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in Surface Water, Sediment, and Rainfall of the Northeastern. **Journal of Environment Quality**, v. 31, p. 1636–1648, 2002.

LANCHOTE, V. L.; BONATO, P. S.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; CARVALHO, D. de. HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine Herbicidas residues in drinking water from sugar cane area in brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 118, p. 329–337, 2000.

LAURENT, E. **Evaluation de l'état de contamination des bassins versants par les résidus de médicaments: Utilisation des biofilms épilithiques comme marqueur d'imprégnation du milieu.** [s.l.] L'UNIVERSITÉ DE POITIERS, 2013.

LAVORENTI, A.; PRATA, F. & REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos - Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V., V.H., eds. **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.3. p.335-400, 2003.

LAWRENCE, J. R.; KOPF, G.; HEADLEY, J. V.; NEU, T. R. Sorption and metabolism of selected herbicides in river biofilm communities. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 7, p. 634–641, 2001.

LEAR, G.; LEWIS, G. D. Impact of catchment land use on bacterial communities within stream biofilms. **Ecological Indicators**, v. 9, n. 5, p. 848–855, 2009.

LEONARD, R. A. Movement of Pesticides into Surface Waters. In: **Pesticides in the Soil Environment.** In: Pesticides in the Soil Environment. Book Series No. 2, Soil Science Society of America, Madison. p. 303–349.

LEU, C.; SINGER, H.; STAMM, C.; MULLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P. Variability of Herbicida Losses from 13 Fields to Surface Water within a Small Catchment after a Controlled Herbicida Application. **Environ. Sci. Technol**, v. 38, p. 3835–3841, 2004.

LEWIS, K.A., TZILIVAKIS, J., WARNER, D. & GREEN, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, 22 (4): 1050-1064, 2016.

LISSALDE, S.; MAZZELLA, N.; MAZELLIER, P. Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. **Science of the Total Environment**, v. 488–489, n. 1, 2014.

LONDRES, F. **AGROTÓXICOS NO BRASIL um guia para ação em defesa da vida**. 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: [s.n.]. p. 190, 2011.

LORO, V. L.; MURUSSI, C.; MENEZES, C.; LEITEMPERGER, J.; SEVERO, E.; GUERRA, L.; COSTA, M.; PERAZZO, G. X.; ZANELLA, R. Spatial and temporal biomarkers responses of *Astyanax jacuhiensis* (Cope, 1894) (Characiformes: Characidae) from the middle rio Uruguai, Brazil. **Neotropical Ichthyology**, v. 13, n. 3, p. 569–578, 2015.

MADHUN, Y.A.; FREED, V.H. Impact of pesticides on the environment. In: **Pesticides in the Soil Environment**. Book Series No. 2, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 429-466. 1990.

MARCHESAN, E.; MENEGHETTI, G.; SARTORI, S.; AVILA, L. A. DE; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; REGINA, V.; MACEDO, M.; MARCHEZAN, M. G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 40, n. 5, p. 1053–1059, 2010.

MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; AVILA, L. A. de; CAMARGO, E. R.; MACHADO, S. L. de O.; MACEDO, R. V. M. Rice Herbicida monitoring in two brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agrícola**, v. 64, n. 2, p. 131–137, 2007.

MARIO JÚNIOR, R. J. **Identificação dos agrotóxicos prioritários para a vigilância da água de consumo humano no Estado de São Paulo** Identificação dos agrotóxicos prioritários para a vigilância da água de consumo humano no Estado de São Paulo. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

MARTÍNEZ BUENO, M. J.; HERRERA, S.; MUNARON, D.; BOILLOT, C.; FENET, H.; CHIRON, S.; GOMEZ, E. POCIS passive samplers as a monitoring tool for pharmaceutical residues and their transformation products in marine environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5019–5029, 2016.

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. DA C.; PRIMEL, E. G.; AVILA, L. A. DE. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado Risk assessment of surface and groundwater contamination by the rice pesticides. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p. 1715–1721, 2012.

MARTINS, M. L.; DONATO, F. F.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B; ZANELLA, R. Determination of pesticide residues and related compounds in water and industrial effluent by solid-phase extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. **Anal Bioanal Chem**, v. 405, p. 7697–7709, 2013.

MASIÁ, A.; CAMPO, J.; VÁZQUEZ-ROIG, P.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). **Journal of hazardous materials**, v. 263, p. 95–104, 15 dez. 2013.

MCDOUGALD, D. et al. Should we stay or should we go: mechanisms and ecological consequences for biofilm dispersal. **Nature reviews microbiology**, v. 10, n. 1, p. 39–50, jan. 2012.

MCDOUGALL, P. The global agrochemical market in 2010 – preliminary review. Disponível em: <http://www.phillipsmcdougall.com>

MERTEN, G. H.; ARAÚJO, A. G.; BISCAIA, R. C. M.; BARBOSA, G. M. C.; CONTE, O. No-till surface runoff and soil losses in southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, v. 152, p. 85–93, 2015.

MICHEL, N.; FREESE, M.; BRINKMANN, M.; POHLMANN, J.-D.; HOLLERT, H.; KAMMANN, U.; HAARICH, M.; THEOBALD, N.; GERWINSKI, W.; ROTARD, W.; HANEL, R. Fipronil and two of its transformation products in water and European eel from the river Elbe. **Science of The Total Environment**, v. 568, p. 171–179, 2016.

MICHAELIDES, K.; CHAPPELL, A. Connectivity as a concept for characterising hydrological behaviour Definitions of Connectivity. **Hydrological Processes**, v. 522, n. October 2008, p. 517–522, 2009.

MIÈGE, C.; SCHIAVONE, S.; DABRIN, A.; COQUERY, M.; MAZZELLA, N.; BERHO, C.; GHESTEM, J.-P.; TOGOLA, A.; GONZALEZ, C.; GONZALEZ, J.-L.; LALERE, B.; LARDY-FONTAN, S.; LEPOT, B.; MUNARON, D.; TIXIER, C. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 36, 2012.

MIRANDA, A. C. DE; MOREIRA, J. C.; PERES, F. Neoliberalismo , uso de agrotóxicos e a crise da soberania alimentar no Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, p. 7–14, 2007.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C. S. F.; 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). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668, 2014.

MONTUELLE, B.; DORIGO, U; BE, A.; GOUY, V.; PESCE, S. The periphyton as a multimetric bioindicator for assessing the impact of land use on rivers: an overview of the Ardières-Morcille experimental watershed (France). **Hydrobiologia**, v. 657, n. 1, p. 123–141, 4 fev. 2010.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. DE C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557–1568, 2012.

MORRISSEY, C. A.; MINEAU, P.; DEVRIES, J. H.; SANCHEZ-BAYO, F.; LIESS, M.; CAVALLARO, M. C.; LIBER, K. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. **Environment International**, v. 74, p. 291–303, jan. 2015.

MÜLLER, K.; MAGESAN, G. N.; BOLAN, N. S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 120, n. 2-4, p. 93–116, maio 2007.

MUNARON, D.; TAPIE, N.; BUDZINSKI, H.; ANDRAL, B.; GONZALEZ, J.-L. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 114, 2012.

NOGUEIRA, E. N.; DORES, E. F. G. C.; AMORIM, R. S. S.; RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C. Currently Used Pesticides in Water Matrices in Central-Western Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 8, p. 1476–1487, 2012.

ODUKKATHIL, G.; VASUDEVAN, N. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n. 4, p. 421–444, 2013.

OLIVEIRA, F. A.; REIS, L. P. G.; SOTO-BLANCO, B.; MELO, M. M. Pesticides residues in the *Prochilodus costatus* (Valenciennes, 1850) fish caught in the São Francisco River, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 6, p. 398–405, 3 jun. 2015.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: aplicações**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Parte II. p. 187-248.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. 2015. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2015/10/agenda2030-pt-br.pdf>. Acesso em 28 dez. 2016.

OPAS, ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA.DA SAÚDE. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Brasília, 1997.

PELLEGRINI, J. B. R.; SANTOS, D. R. DOS; GONÇALVES, C. S.; COPETTI, A. C. C.; BORTOLUZZI, E. C.; TESSIER, D. Impacts of anthropic pressures on soil phosphorus availability, concentration, and phosphorus forms in sediments in a Southern Brazilian watershed. **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n. 3, p. 451–460, 20 abr. 2010.

PERUZZO, P. J.; PORTA, A. A.; RONCO, A. E. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. **Environmental Pollution**, v. 156, n. 1, p. 61–6, nov. 2008.

PETTY J, HUCKINS J, ALVAREZ D. Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water. U.S. Patent 6,478,961. **U.S. Patent and Trademark Office**, Washington, DC. 2002.

PETTY, J. D.; HUCKINS, J. N.; ALVAREZ, D. A.; BRUMBAUGH, W. G.; CRANOR, W. L.; GALE, R. W.; RASTALL, A. C.; JONES-LEPP, T. L.; LEIKER, T. J.; ROSTAD, C. E.; FURLONG, E. T. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. **Chemosphere**, v. 54, n. 6, 2004.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers. 313 p. 1994

POULIER, G.; LISSALDE, S.; CHARRIAU, A.; BUZIER, R.; DELMAS, F.; GERY, K.; MOREIRA, A.; GUIBAUD, G.; MAZZELLA, N. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. **Science of the Total Environment**, v. 497–498, 2014.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. DE O.; MARCHESAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, p. 605–609, 2005.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. DE O.; MARCHESAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605–609, 2005.

PROIA, L.; OSORIO, V.; SOLEY, S.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; PÉREZ, S.; BARCELÓ, D.; ROMANÍ, A. M.; SABATER, S. Effects of pesticides and pharmaceuticals on biofilms in a highly impacted river. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 178, p. 220–8, jul. 2013.

PUBCHEM. Disponível em < <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em 14 de mar. de 2014.

RABIET, M.; MARGOUM, C.; GOUY, V.; CARLUER, N.; COQUERY, M. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment--effect of sampling frequency. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 158, n. 3, p. 737–48, mar. 2010.

RAMALHO FILHO, K.J. BEEK. **Sistema de avaliação da aptidão agrícola das terras / 3. ed.** Rio de Janeiro: Embrapa CNPS, 1995, 65 p.

REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H.-G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; a review. **The Science of the total environment**, v. 384, n. 1-3, p. 1–35, 1 out. 2007.

RIBEIRO, A. C. A.; CARVALHO DORES, E. F. G. DE; AMORIM, R. S. S.; LOURENCETTI, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço- MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284–290, 2013.

RICART, M.; GUASCH, H.; BRIX, R.; CONCEIÇÃO, M. H.; GEISZINGER, A.; ALDA, M. J. L. DE; LÓPEZ-DOVAL, J. C.; MUÑOZ, I.; POSTIGO, C.; ROMANÍ, A. M.; VILLAGRASA, M. Primary and complex stressors in polluted mediterranean rivers: Pesticide effects on biological communities. **Journal of Hydrology**, v. 383, n. 1, p. 52–61, 2010.

ROCHA, M. P. DA; DOURADO, P. L. R.; SOUZA RODRIGUES, M. DE; RAPOSO, J. L.; GRISOLIA, A. B.; OLIVEIRA, K. M. P. DE. The influence of industrial and agricultural

waste on water quality in the Água Boa stream (Dourados, Mato Grosso do Sul, Brazil). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 7, p. 442, 19 jul. 2015.

RUHÍ, A.; ACUÑA, V.; BARCELÓ, D.; HUERTA, B.; MOR, J.-R.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; SABATER, S. Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web. **Science of The Total Environment**, v. 540, p. 250–259, jan. 2016.

SABATER, S.; GUASCH, H.; RICART, M.; ROMANÍ, A.; VIDAL, G.; KLÜNDER, C.; SCHMITT-JANSEN, M. Monitoring the effect of chemicals on biological communities. The biofilm as an interface. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1425–34, fev. 2007.

SABATER, S.; GUASCH, H.; ROMANI, A.; MUÑOZ, I. The effect of biological factors on the efficiency of river biofilms in improving water quality. **Hydrobiologia**, v. 469, p. 149–156, 2002.

SANTOS, R.D. dos; LEMOS, R.C. de; SANTOS, H.G. dos; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C. dos; SHIMIZU, S.H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 100 p. 2013.

SCHOPFER, A.; ESTOPPEY, N.; OMLIN, J.; UDRISARD, R.; ESSEIVA, P.; ALENCASTRO, L. F. DE. The Use of Passive Samplers to Reveal Industrial and Agricultural Pollution Trends in Swiss Rivers. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 778–782, 2014.

SCHREINER, V. C.; SZÖCS, E.; BHOWMIK, A. K.; VIJVER, M. G.; SCHÄFER, R. B. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. **Science of The Total Environment**, v. 573, p. 680–689, 2016.

SCOTTO, M. A. L. **Fluxos de fósforo em uma bacia hidrográfica sob cultivo intensivo no sul do Brasil**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

SELLIN, M. K.; SNOW, D. D.; SCHWARZ, M.; CARTER, B. J.; KOLOK, A. S. Agrichemicals in nebraska, USA, watersheds: occurrence and endocrine effects. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 11, 2009.

SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: aspectos gerais. In: SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004, 400p.

SILVA, C. M. M. de S.; MELO, I. S. de; FAY, E. F. Biotransformação de Agrotóxicos e Biorremediação. In: SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. (Eds.). **Agrotóxicos & Ambiente**. 1ª. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 400.

SILVA, D. R. O. DA; AVILA, L. A. DE; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T. D.; OLIVEIRA, E. DE; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383–2389, 2009.

SILVA, M. A. DA. **OTIMIZAÇÃO DE AMOSTRADORES PASSIVOS PARA A DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUA UTILIZANDO SPE E GC-MS.** [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2012.

SINGH, S.; SINGH, N.; KUMAR, V.; DATTA, S.; WANI, A. B.; SINGH, D.; SINGH, K.; SINGH, J. Toxicity, monitoring and biodegradation of the fungicide carbendazim. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 3, p. 317–329, 1 set. 2016.

STRECK, E. V. **Interface pesquisa e extensão rural para a difusão de práticas sustentáveis de manejo do solo: Experiência do RS.** In. X Reunião Sul-Brasileira de Ciência do Solo. 2014 Disponível em: <<http://www.sbcs-nrs.org.br/xrsbcs/index.php?secao=palestrante&id=2>>. Acesso em 26 dez. 2016.

STURVE, J.; SCARLET, P.; HALLING, M.; KREUGER, J.; MACIA, A. Environmental monitoring of pesticide exposure and effects on mangrove aquatic organisms of Mozambique. **Marine Environmental Research**, v. 121, p. 9–19, out. 2016.

TERZOPOULOU, E.; VOUTSA, D. Active and passive sampling for the assessment of hydrophilic organic contaminants in a river basin-ecotoxicological risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, 2016.

THOMATOU, A.-A.; ZACHARIAS, I.; HELA, D.; KONSTANTINOOU, I. Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 7, p. 1222–1233, 4 ago. 2011.

TIECHER, T. **Fingerprinting Sediment Sources in Agricultural Catchments.** 2015. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

TIEN, C.-J.; LIN, M.-C.; CHIU, W.-H.; CHEN, C. S. Biodegradation of carbamate pesticides by natural river biofilms in different seasons and their effects on biofilm community structure. **Environmental pollution**, v. 179, p. 95–104, ago. 2013.

TLILI, A.; DORIGO, U.; MONTUELLE, B.; MARGOUM, C.; CARLUER, N.; GOUY, V.; BOUCHEZ, A.; BÉRARD, A. Responses of chronically contaminated biofilms to short pulses of diuron. An experimental study simulating flooding events in a small river. **Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 87, n. 4, p. 252–63, 30 mai. 2008.

ULRICH, U.; DIETRICH, A.; FOHRER, N. Herbicida transport via surface runoff during intermittent artificial rainfall: A laboratory plot scale study. **Catena**, v. 101, p. 38–49, fev. 2013.

UNESCO. Water for people, water for life – Un world water development report (WWRD). 2003. Executive Summary. Disponível em: <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556e.pdf>. Acesso em 28 dez. 2016.

UNITED STATE DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. Natural Resource Conservation Service (NRCS). **Pesticide properties, toxicities and risk ratings.**

Disponível:[http://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE\\_DOCUMENTS/nrcs143\\_023798.xls](http://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs143_023798.xls).  
Consultado em: 15 de mar. 2014.

VAN METRE, P. C.; ALVAREZ, D. A.; MAHLER, B. J.; NOWELL, L.; SANDSTROM, M.; MORAN, P. Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. **Environmental Pollution**, set. 2016.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. DE C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v. 22, n. 11, p. 2391–2399, 2006.

VIDAL, J. Farming mega-mergers threaten food security, say campaigners. **The Guardian**, Inglaterra, 26 set. 2016. Disponível em: < <https://www.theguardian.com/global-development/2016/sep/26/farming-mega-mergers-threaten-food-security-say-campaigners>>. Acesso em: 19 dez. 2016.

WALLING, D. E. The sediment delivery problem. **Journal of Hydrology Elsevier Science Publishers B.V**, v. 65, p. 209–237, 1983.

WHO – World Health Organization. Guidelines for drinking water quality. 4<sup>th</sup> ed., p.564 2011. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/)> Acesso em 30 set. 2016.

WILLE, K.; BRABANDER, H. F. DE; VANHAECKE, L.; WULF, E. DE; CAETER, P. VAN; JANSSEN, C. R. Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 87–108, maio 2012.

WOLFAARDT, G. M.; LAWRENCE, J. R.; ROBARTS, R. D.; CALDWELL, D. E. Bioaccumulation of the Herbicide Diclofop in Extracellular Polymers and Its Utilization by a Biofilm Community during Starvation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, p. 152–158, 1995.

ZAFAR, M. **Phosphorus dynamics in sediments from a subtropical catchment with rural and urban pollution**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

ZAFAR, M.; TIECHER, T.; CASTRO LIMA, J. A. M. DE; SCHAEFER, G. L.; SANTANNA, M. A.; SANTOS, D. R. DOS. Phosphorus seasonal sorption-desorption kinetics in suspended sediment in response to land use and management in the Guaporé catchment, Southern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 11, p. 643, 2016.

ZHANG, W.; JIANG, F.; OU, J. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. **Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences**, v. 1, n. 2, p. 125–144, 2011.

