



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS
DA VIDA E DA NATUREZA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM BIOCIÊNCIAS**

**DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA DE CONSUMO DO MUNICÍPIO DE
MISSAL - PR**

ANA PAULA ÁVILA



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS
DA VIDA E DA NATUREZA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM BIOCÊNCIAS**

DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA DE CONSUMO DO MUNICÍPIO DE MISSAL - PR

ANA PAULA ÁVILA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biociências, do Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Prof. Dr^a. Aline Theodoro Toci
Coorientadora: Prof. Dr^a. Marcela Boroski

Foz do Iguaçu, Estado do Paraná
2020

ANA PAULA ÁVILA

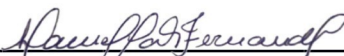
**DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA DE CONSUMO DO MUNICÍPIO DE
MISSAL - PR**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biociências, do Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

BANCA EXAMINADORA



Dr^a. Aline Theodoro Toci
Orientadora
UNILA



Dr^a. Daniella Rodrigues Fernandes Noronha
UFRJ



Dr^a. Maria Claudia Gross
UNILA

Foz do Iguaçu, 30 de novembro de 2020.

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

A958

Ávila, Ana Paula.

Determinação de agrotóxicos na água de consumo do município de Missal - PR / Ana Paula Ávila. - Foz do Iguaçu, 2022.

130 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Biociências. Foz do Iguaçu - PR, 2022.

Orientador: Aline Theodoro Toci.

Coorientador: Marcela Boroski.

1. água subterrânea. 2. agrotóxicos. 3. multirresíduos. 4. organofosforados. 5. 2,4 D. I. Toci, Aline Theodoro. II. Boroski, Marcela. III. Título.

CDU 502.51:504.5

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) pelo apoio financeiro e concessão de bolsa de estudos DS (Programa Demanda Social).

Agradeço à Prefeitura Municipal de Missal pelo financiamento do projeto.

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - campos de Toledo, à Fundação Parque Tecnológico Itaipu (FPTI) e ao Instituto Federal do Paraná (IFPR), *campos* de Foz do Iguaçu, pelo empréstimo dos liofilizadores e disponibilidade de seus técnicos colaboradores.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com esse projeto.

“Não, eu mesma nunca pensei que os fatos desagradáveis dominariam, e espero que não dominem. A beleza do mundo vivo, que eu estava tentando salvar, esteve sempre predominante em minha mente – isso, e a raiva às coisas sem sentido, brutais, que estavam sendo feitas. Sentia-me compelida a uma obrigação solene de fazer o que eu pudesse – se pelo menos não tentasse, nunca poderia estar feliz de novo na natureza.”

Rachel Carson

ÁVILA, Ana Paula. 2020. **Determinação de agrotóxicos na água de consumo do Município de Missal – PR**. Orientadores: TOCI, Aline Theodoro (orientadora), BOROSKI, Marcela (coorientadora). 129 f. Dissertação (Mestrado) – PPG-BC (Programa de Pós-Graduação em Biociências), UNILA (Universidade Federal da Integração Latino-Americana), Foz do Iguaçu.

RESUMO

A região oeste do estado do Paraná, na qual está situada a cidade de Missal, tem como a principal atividade econômica a agricultura, e por consequência, essa região vem destacando-se no cenário nacional e mundial pelo uso de agrotóxicos. O objetivo deste trabalho foi analisar por métodos cromatográficos, a água consumida pela população de Missal, determinando alguns íons, e também agrotóxicos como: atrazina, e os seus produtos de transformação deisopropilatrazina (DIA) e desetilatrazina (DEA), glifosato e seu metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D), paraquat, diazinon, malation, paration, clorpirifos e pirimifós. Foram coletadas amostras mensalmente, em um período de um ano, em 10 pontos de abastecimento da cidade, totalizando 120 amostras. Glifosato e AMPA foram identificados em 53,3% e 76,7% das amostras respectivamente. O 2,4-D e o paration, considerados extremamente tóxicos, foram identificados em todas as amostras deste estudo. O 2,4-D sempre abaixo do limite de quantificação (LQ) de $1,19 \mu\text{g L}^{-1}$, e o paration em 16 amostras com concentração variando de 1,58 a $71,02 \mu\text{g L}^{-1}$. O paraquat, agrotóxico que não apresenta níveis máximos na legislação brasileira e que foi banido no Brasil, teve frequência de ocorrência em 74,1% das amostras quantificáveis, com o valor $93,21 \mu\text{g L}^{-1}$ em uma coleta. O malation foi identificado em 65,0% das amostras, todavia abaixo do valor de LQ ($0,57 \mu\text{g L}^{-1}$). Diazinon foi encontrado em 9 e clorpirifós em 3 amostras abaixo dos valores de LQ 0,69 e $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O pirimifós foi identificado em 10 amostras, sendo só um valor acima do LQ ($0,63 \mu\text{g L}^{-1}$). Os íons nitrato e amônio apresentaram ocorrência nas amostras, sendo que o íon amônio apresentou valores acima do máximo permitido pela legislação brasileira em uma amostra. Com base nos resultados obtidos ressalta-se a importância de medidas para preservação dos poços que são as fontes de consumo de água no município.

Palavras-chave: água subterrânea; agrotóxicos; multirresíduos; organofosforados; 2,4 D.

ÁVILA, Ana Paula. 2020. **Determination of agrochemicals in the consumption water of the municipality of Missal – PR.** Advisors: TOCI, Aline Theodoro (advisor), BOROSKI, Marcela (co-advisor). 129 s. Master's thesis – PPG-BC (Graduate Program in Biosciences), UNILA (Federal University of Latin American Integration), Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

The western region of Paraná state, where the city of Missal is located, has in the agriculture its main economic activity, and as a result, this region has been standing out in the national and world scenario for the use of pesticides. The objective of this work was to analyze, by chromatographic methods, the drinking water by the Missal population for the presence of some ions, and also pesticides such as: atrazine, and its transformation products deisopropylatrazine (DIA) and desethylatrazine (DEA), glyphosate and its acid metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4 D), paraquat, diazinon, malathion, parathion, chlorpyrifos and pirimiphos. The samples were collected monthly, over a period of one year, at 10 supply points in the city, totaling 120 samples. Glyphosate and AMPA were identified in 53,3% and 76,7% of the samples, respectively. 2,4 D and parathion, considered extremely toxic, were identified in all samples of this study. 2,4 D was always below the limit of quantification (LQ) of $1,19 \mu\text{g L}^{-1}$, and parathion in 16 samples with concentrations ranging from $1,58$ to $71,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Paraquat, a pesticide that does not have maximum levels in Brazilian legislation and was banned in Brazil, had a frequency of occurrence in 74,1% of the quantifiable samples, with a value of $93,21 \mu\text{g L}^{-1}$ in one collection. Malathion was identified in 65,0% of the samples, however below the LQ value ($0,57 \mu\text{g L}^{-1}$). Diazinon was found in 9 and chlorpyrifos in 3 samples below LQ values $0,69$ and $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The pirimiphos was identified in 10 samples, being only one value above the LQ ($0,63 \mu\text{g L}^{-1}$). Nitrate and ammonium ions were present in the samples, and the ammonium ion presented values above the maximum allowed by Brazilian legislation in a sample. Based on the results obtained, the importance of measures to preserve the wells that are the sources of water consumption in the municipality is highlighted.

Key words: drinking water; pesticides; multiresidue; organophosphates; 2,4 D.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Quantidade anual de agrotóxicos usados no Brasil.....	26
Figura 2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos	29
Figura 3. Degradação microbiológica do glifosato	32
Figura 4. Reação desencadeada pelo paraquat	34
Figura 5. Fontes de contaminantes emergentes nas águas subterrâneas	37
Figura 6. Localização de Missal no Paraná	43
Figura 7. Distribuição dos pontos de amostragem em Missal.....	44
Figura 8. Fragmentos de cromatograma de uma solução controle com os tempos de retenção do pico 1 (glifosato) e 2 (AMPA)	54
Figura 9. Fragmentos de cromatograma multirresíduos de uma solução controle de DIA, DEA e ATZ ($1250 \mu\text{g L}^{-1}$) em cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)	54
Figura 10. Fragmentos de cromatograma multirresíduos de uma solução controle de organofosforados e paraquat ($1250 \mu\text{g L}^{-1}$) em cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).....	55
Figura 11. Fragmentos de cromatograma de uma solução controle apresentando o tempo de retenção do 2,4 D	55
Figura 12. Concentração do glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal.....	63
Figura 13. Concentração do AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal.....	64
Figura 14. Concentração de paraquat ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal.....	65
Figura 15. Concentração do paration ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal.....	66
Figura 16. Precipitação em Missal no período de março/2019 a fevereiro/2020	79
Figura 17. Print screen das configurações do gradiente, adicionadas no HPLC	109
Figura 18. Gradiente de eluição da fase móvel, no canal B: Acetonitrila e no Canal D: água acidificada 0,05%.....	109
Figura 19. Print screen das configurações do gradiente, adicionadas no HPLC	110

Figura 20. Gradiente de eluição da fase móvel, no canal B: Acetonitrila e no Canal D: água acidificada 0,01%.....	110
Figura 21. Visualização do Ponto de coleta P1 e seu entorno.....	126
Figura 22. Visualização do Ponto de coleta P2 e seu entorno.....	126
Figura 23. Visualização do Ponto de coleta P3 e seu entorno.....	127
Figura 24. Visualização do Ponto de coleta P4 e seu entorno.....	127
Figura 25. Visualização do Ponto de coleta P5 e seu entorno.....	128
Figura 26. Visualização do Ponto de coleta P6 e seu entorno.....	128
Figura 27. Visualização do Ponto de coleta P7 e seu entorno.....	129
Figura 28. Visualização do Ponto de coleta P8 e seu entorno.....	129
Figura 29. Visualização do Ponto de coleta P9 e seu entorno.....	130
Figura 30. Visualização do Ponto de coleta P10 e seu entorno.....	130

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Curva de Calibração de ATZ.....	110
Gráfico 2. Curva de Calibração de Clorpirifos.....	110
Gráfico 3. Curva de Calibração do DEA.	111
Gráfico 4. Curva de Calibração do DIA.....	111
Gráfico 5. Curva de Calibração de Diazinon.....	112
Gráfico 6. Curva de Calibração do Malation.	112
Gráfico 7. Curva de Calibração do Paraquat.	113
Gráfico 8. Curva de Calibração Paration.	113
Gráfico 9. Curva de Calibração do Pirimifos.....	114
Gráfico 10. Curva de Calibração do Glifosato.....	114
Gráfico 11. Curva de Calibração do AMPA.....	115
Gráfico 12. Gráfico dos Resíduos ATZ.	116
Gráfico 13. Gráfico dos Resíduos DIA.....	116
Gráfico 14. Gráfico dos Resíduos DEA.....	117
Gráfico 15. Gráfico dos Resíduos Paraquat.	117
Gráfico 16. Gráfico dos Resíduos Diazinon.....	118
Gráfico 17. Gráfico dos Resíduos Clorpirifos.....	118
Gráfico 18. Gráfico dos Resíduos Paration.....	119
Gráfico 19. Gráfico dos Resíduos Pirimifos.	119
Gráfico 20. Gráfico dos Resíduos Malation.	120
Gráfico 21. Gráfico dos Resíduos 2,4 D.	120
Gráfico 22. Gráfico dos Resíduos Glifosato.....	121
Gráfico 23. Gráfico dos Resíduos AMPA.....	121

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1. Manifold: Sistema para extração em fase sólida (SPE).....	42
---	----

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1. Cronograma de aplicação de agrotóxicos, de plantio e de colheita em Missal .	27
Quadro 2. Estruturas da atrazina e seus produtos de degradação.....	31
Quadro 3. Estrutura dos principais organofosforados usados no Brasil	33
Quadro 4. Especificações dos pontos amostrados de abastecimento de água.....	45
Quadro 5. Volumes pipetados das soluções padrão de ânions para o preparo das soluções da curva analítica dos ânions	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Limites de detecção e quantificação dos agrotóxicos monitorados pela Sanepar	22
Tabela 2. Legislações e valores máximos permitidos de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$	24
Tabela 3. Comparação da reclassificação dos agrotóxicos	29
Tabela 4. Solventes grau cromatográfico utilizados nas análises	41
Tabela 5. Reagentes empregados nas análises e na descontaminação de vidrarias	41
Tabela 6. Padrões analíticos de referência empregados nas análises cromatográficas	41
Tabela 7. Tempo de retenção e íons monitorados na análise multirresíduos em GC/MS	49
Tabela 8. Soluções de Trabalho preparadas para análise de ATZ, DIA, DEA, organofosforados e paraquat	50
Tabela 9. Volumes pipetados do padrão de cátions para preparo das soluções da curva analítica dos cátions	51
Tabela 10. Parâmetros analíticos para as análises cromatográficas dos agrotóxicos	56
Tabela 11. Níveis de agrotóxicos monitorados na água de consumo de Missal nas 12 coletas realizadas	57
Tabela 12. Resumo da ocorrência dos agrotóxicos nas amostras de água de consumo de Missal (n = 120)	62
Tabela 13. Concentração dos íons monitorados (mg L^{-1}) na água de consumo de Missal nas 12 coletas realizadas	68
Tabela 14. Ocorrência de cátions e ânions nas amostras de água de consumo de Missal e valores máximo e mínimo encontrados nas 12 coletas realizadas	75
Tabela 15. 2,4 D	123
Tabela 16. GLY e Ampa	123
Tabela 17. ATZ	123
Tabela 18. DEA	123
Tabela 19. DIA	124
Tabela 20. Clorpirifos	124
Tabela 21. Diazinon, Malation e Pirimifós	124
Tabela 22. Paration	125
Tabela 23. Paraquat	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4 D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
AMPA	Ácido aminometilfosfônico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATP	Trifosfato de adenosina
ATZ	Atrazina
Ccal	Curva de calibração
CG	Cromatografia gasosa
CPAs	<i>Chlorophenoxy-acids</i> (Ácidos clorofenólicos)
DAD	Arranjo de diodos
DEA	Desetilatrazina
DIA	Deisopropilatrazina
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DPR	Desvio Padrão Relativo
EU	<i>European Union</i> (União europeia)
EUA	Estados Unidos da América
FMOC	Fluorenilmetiloxycarbonil
h	Hora
ha	Hectare
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
IPARDES	Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social
Km	Quilometro
m	Metro
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
min	Minutos
mm	Milímetro
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MPa	Mega Pascal
MS	Ministério da Saúde
NADPH	<i>Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate</i> (Fosfato de dinucleótido de nicotinamida adenina)

nº	Número
pH	Potencial hidrogeniônico
PR	Paraná
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> (Policloreto de vinila)
SI	Solução Intermediária
SIAGRO	Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária
SISAGUA	Sistema de Informação de Vigilância da qualidade da água para consumo humano
SP	Solução Padrão
SPE	<i>Solid phase extraction</i> (Extração em fase sólida)
ST	Solução de Trabalho
TP's	Produtos de transformação
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatograph</i> (Cromatógrafo líquido de Alto Desempenho)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
VIGIAGUA	Programa Nacional de Vigilância da qualidade da água para consumo humano
VMP	Valores máximos permitidos
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial da Saúde)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 REFERENCIAL TEÓRICO	20
1.1.1 Município de Missal	20
1.1.2 Monitoramento da qualidade da água	22
1.1.3 Água de consumo e a legislação.....	23
1.1.4 Uso de Agrotóxicos	25
1.1.5 Toxicologia dos Agrotóxicos	27
1.1.6 Classificação toxicológica dos agrotóxicos e toxicidade	28
1.1.7 Atrazina e os seus produtos de transformação	30
1.1.8 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D)	31
1.1.9 Glifosato	32
1.1.10 Organofosforados.....	32
1.1.11 Paraquat	33
1.1.12 Análise de agrotóxicos	34
1.1.13 Presença de íons em águas subterrâneas.....	36
1.1.14 Justificativa.....	38
2. OBJETIVOS	40
2.1 GERAL	40
2.2 ESPECÍFICOS	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 MATERIAIS.....	41
3.1.1 Reagentes e padrões analíticos	41
3.1.2 Materiais e equipamentos	42
3.2 ÁREA DE ESTUDO	43
3.3 COLETAS E PONTOS DE AMOSTRAGEM	44
3.4 AMOSTRAGEM	46
3.5 ANÁLISES	46
3.5.1 Análises de agrotóxicos.....	46
3.5.1.1 Análise de glifosato e AMPA.....	46
3.5.1.1.1 Preparo das soluções da curva para quantificação	47
3.5.1.1.2 Preparo da amostra de glifosato e AMPA.....	47
3.5.1.1.3 Análise cromatográfica de glifosato e AMPA	48
3.5.1.2 Extração e pré-concentração dos organofosforados, ATZ, DIA e DEA, paraquat e 2,4 D por SPE	48

3.5.1.3 <i>Análise cromatográfica de organofosforados, ATZ, DIA e DEA e paraquat</i>	48
3.5.1.4 <i>Análise do 2,4 D</i>	50
3.5.2 Qualidade analítica e tratamento das curvas de calibração dos agrotóxicos ..	51
3.5.3 Análise de cátions e ânions	51
3.5.3.1 <i>Preparo da curva de calibração para análise de cátions</i>	51
3.5.3.2 <i>Preparo da curva de calibração para análise de ânions</i>	52
4. RESULTADOS	54
4.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS	54
4.2 AGROTÓXICOS NAS AMOSTRAS E RESUMO GERAL DOS RESULTADOS	56
4.3 GLIFOSATO E AMPA	62
4.4 ATZ, DIA E DEA	64
4.5 PARAQUAT	65
4.6 ORGANOFSFORADOS	65
4.7 AGROTÓXICO 2,4 D	67
4.8 ÂNIONS E CÁTIONS	67
5. DISCUSSÃO	78
5.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS	78
5.2 PRESENÇA DE ANALITOS NAS AMOSTRAS E ABORDAGEM GERAL DOS RESULTADOS	78
5.2.1 Agrotóxicos	79
5.2.1.1 <i>Glifosato e AMPA</i>	80
5.2.1.2 <i>ATZ, DIA e DEA</i>	81
5.2.1.3 <i>Paraquat</i>	82
5.2.1.4 <i>Organofosforados</i>	83
5.2.1.5 <i>Agrotóxico 2,4 D</i>	84
5.3 ÂNIONS E CÁTIONS	84
5.4 SUGESTÕES AO MUNICÍPIO DE MISSAL PARA REDUÇÃO DO USO DE AGROTÓXICOS E CONSCIENTIZAÇÃO DA POPULAÇÃO	85
6. CONCLUSÃO	87
7. REFERÊNCIAS	88
APÊNDICES	105
APÊNDICE A – FICHA USADA NAS COLETAS	105
APÊNDICE B – PROCEDIMENTO APLICADO PARA LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DE VIDRARIAS USADAS NAS ATIVIDADES EXPERIMENTAIS E FRASCOS DE COLETA	106

APÊNDICE C – CONDIÇÕES DA ELUIÇÃO DA FASE MÓVEL PARA SEPARAÇÃO DO GLIFOSATO E AMPA	109
APÊNDICE D – CONDIÇÕES DA ELUIÇÃO DA FASE MÓVEL PARA SEPARAÇÃO DO 2,4 D	110
APÊNDICE E – CURVAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS	111
APÊNDICE F – GRÁFICOS DOS RESÍDUOS.....	117
APÊNDICE G – TABELAS DO DPR PARA CADA CURVA ANALÍTICA.....	123
ANEXOS.....	126
ANEXO A – IMAGENS DE SATÉLITE PARA CADA PONTO DE AMOSTRAGEM E SEU ENTORNO.....	126

1 INTRODUÇÃO

A Prefeitura Municipal de Missal identificou que entre 2016 e 2017 o município realizou 2.451 procedimentos ambulatoriais na área de oncologia (MISSAL, 2018). Por meio dessa informação pode-se verificar uma incidência de adoecimento por causas oncológicas na cidade, e a partir disso, a prefeitura de Missal e a Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA) firmaram um convênio para desenvolver um projeto de pesquisa amplo denominado “Estabelecimento do perfil de adoecimento oncológico da População de Missal/PR” coordenado pela Profa. Dr^a. Maria Leandra Terencio e pelo Prof. Ms. Luis Fernando Boff Zarpelon. Para a execução, este grande projeto foi dividido em subprojetos, dentre eles o presente estudo.

O objetivo deste estudo foi detectar a presença de contaminantes, como agrotóxicos e íons, na água de consumo da população de Missal. Não se sabe de pesquisas realizadas quanto a avaliação de multirresíduos na água de consumo de Missal. A Sanepar, empresa responsável pelo monitoramento da água realiza análises, porém com poucos pontos de amostragem, e mesmo assim existem resultados com valores superiores ao permitido pela legislação brasileira.

Estudos vinculam a ingestão de agrotóxicos de forma crônica com o aumento de problemas oncológicos e reprodutivos em humanos (CALDAS *et al.* 2019). Em 2015, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) divulgou uma pesquisa realizada por uma equipe com pesquisadores de 11 países, onde classificou o herbicida glifosato e os inseticidas malation, diazinon, paration e tetraclorvinfós como prováveis agentes carcinogênicos para humanos (INCA, 2018). Ressalta-se que o malation, diazinon e o glifosato são amplamente utilizados no Brasil (INCA, 2018), o que evidencia a grande importância de estudos relacionados com a detecção destes agrotóxicos em água de consumo.

1.1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1.1 Município de Missal

O Município de Missal formou-se a partir do desmembramento do município de Medianeira ocorrido em 30 de dezembro de 1981, por meio da Lei Estadual nº 7.566. A colonização de Missal se deu em grande maioria da 2ª geração de imigrantes alemães que

trouxeram consigo características da cultura germânica, predominante no município (MISSAL, 2018).

Missal, com uma população de faixa etária predominante de 45 a 59 anos, está localizado na região oeste do estado do Paraná a 604 km da capital Curitiba, enquadrado entre a Latitude 25 ° 05 ' 31 " S, Longitude 54 ° 14 ' 51 " W, altitude de 328 metros, com área de 323,783 km². Sua população conforme estimativa do ano de 2021 foi de 10.706, dos quais 51,74% residem na área urbana (IPARDES, 2022).

A área rural do município é formada por 1.331 estabelecimentos agropecuários, os quais compreendem uma área de 26.953 ha. A economia da cidade é dependente das culturas agrícolas, principalmente da soja e milho. Essas culturas representam 13.400 ha para a soja, e o milho que representa 12.650 ha colhidos, considerando a safra no período de um ano na cidade de Missal (IPARDES, 2022).

O sistema de abastecimento de água do município de Missal, na área urbana (chamada de sede Municipal) é composto por dois poços tubulares de 135 e 300 m, pertencentes ao Aquífero Serra Geral. A vazão de captação, corresponde a 1.500 m³/dia, e supre a demanda de 4.897 habitantes, estimativa considerada para o ano de 2018 (MISSAL, 2018).

A água captada é tratada diretamente nos poços, recalçada por estação elevatória e transportada por tubulações de PVC (policloreto de vinil) até o reservatório. Esse reservatório é elevado e tem capacidade para armazenamento de 505 m³. Para a distribuição, o sistema conta com 43.821 m de tubulações e 2.098 ligações com hidrômetro acoplado.

Com relação aos distritos administrativos e comunidades rurais, o abastecimento público é feito por captação subterrânea (poços) com profundidade superior a 80 m, no Aquífero Serra Geral. Esses distritos são mantidos pelo município com o apoio da comunidade local, sem a intervenção da prestadora de serviço que opera o abastecimento na área urbana.

Os agrotóxicos são os principais instrumentos para garantir boas safras tanto de milho quanto de soja, porém os efeitos adversos que podem causar a saúde humana e ao meio ambiente fazem crescer a preocupação com o aumento no uso destes produtos. A agricultura no geral, contribui cada vez mais para a degradação da qualidade da água, através do lançamento, mesmo que indireto, de poluentes, como agrotóxicos, fertilizantes, adubos de origem animal, entre outras fontes de matéria orgânica e inorgânica. Muitos destes atingem as fontes de água superficial e subterrânea, durante o processo de

escoamento e percolação, chamadas de fontes não-pontuais de poluição (MERTEN; MINELLA, 2002).

1.1.2 Monitoramento da qualidade da água

Os agrotóxicos são transportados dos locais que foram aplicados para outros compartimentos do ciclo hidrológico, podendo atingir as águas superficiais, por meio do escoamento das águas da chuva e da irrigação; e subterrâneas, pela drenagem e percolação no solo, tornando-se o seu monitoramento essencial para uma avaliação permanente da qualidade da água.

O sistema de tratamento empregado é simplificado, ou seja, a água não passa pelo processo de coagulação, floculação, decantação, flotação e filtração. Em Missal são realizadas as seguintes fases: desinfecção, correção de pH e fluoretação. A água captada enquadra-se nos padrões do Conama Nº 396 de 2008 do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2008). Porém, a maioria das substâncias tóxicas, como os agrotóxicos, não é efetivamente removida em tratamento convencional da água. A frequência e os parâmetros analisados, segundo o relatório da Sanepar, são mensalmente - coliformes totais e *Escherichia coli*, turbidez, cor, cloro residual livre e flúor; trimestralmente os inorgânicos, e semestralmente os orgânicos e agrotóxicos (SANEPAR, 2019).

Os dados dos relatórios de monitoramento de agrotóxicos da Sanepar, contém valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) considerados para cada análise, segundo a **Tabela 1**.

Tabela 1. Limites de detecção e quantificação dos agrotóxicos monitorados pela Sanepar		
Sustância	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
2,4 D + 2,4,5 T	2,0	30,0
Atrazina	0,0025	0,0100
Clorpirifos	0,0003	30,0
Glifosato + AMPA	65,0	25,0
Paration (Metil)	0,0010	9,0

Fonte: Sanepar, 2019, adaptado pela autora.

A fiscalização de normas e do padrão de potabilidade da água no Brasil são feitos pelas Secretarias de Saúde dos Municípios, Estados e Distrito Federal, em concordância

com o Ministério da Saúde (MS), por meio da Vigilância da Qualidade da Água para o Consumo Humano (Vigiagua). Essa vigilância é definida pela Portaria de Potabilidade MS Nº 2.914/2011 (a última publicada e vigente é a Nº 5/2017) como um conjunto de ações adotadas pela autoridade de saúde pública para verificar o cumprimento a norma, considerando aspectos socioambientais e avaliando se a água consumida pela população representa algum risco a saúde humana (OLIVEIRA JUNIOR, 2019).

O objetivo do Vigiagua é desenvolver estas ações de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano, que garantam à população o acesso a água em quantidade suficiente e qualidade compatível com o padrão estabelecido na legislação.

O Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua) é um instrumento disponibilizado na *internet* pelo MS do Brasil, com o objetivo de gerenciar os riscos à saúde associado ao abastecimento de água para o consumo humano no país. O sistema possui dados de cadastro de tipos e condições operacionais de abastecimento de água utilizados pela população, infraestrutura e resultados dos monitoramentos da qualidade da água. Logo, o Sisagua é a fonte de dados dos resultados das ações institucionais do Vigiagua (OLIVEIRA JUNIOR, 2019).

O Sisagua fornece boletins epidemiológicos contendo a análise de 27 agrotóxicos na água de consumo com uma frequência de 6 meses, para cada Município. Porém em 2014, por exemplo, apenas 18% das cidades analisaram as 27 substâncias com a frequência exigida. Ainda assim, mesmo com poucos dados, foram encontrados resíduos acima do limite permitido (BOMBARDI, 2017).

O município de Missal não aparece no Sisagua como participante dos monitoramentos, ou seja, seus dados não estão apresentados nos relatórios. Além de Missal, não há aderência por muitos municípios do Brasil ao plano de amostragem do controle definido na norma de potabilidade e pela Diretriz Nacional do Plano de Amostragem do Vigiagua, com isso o quantitativo de dados do monitoramento de água de consumo ainda é limitado (OLIVEIRA JUNIOR, 2019).

1.1.3 Água de consumo e a legislação

Devido as características toxicológicas de cada agroquímico, os valores máximos permitidos (VMP) para estes compostos na água são definidos em função de avaliações quantitativas de risco químico, onde este valor é estimado como uma concentração limite

que pode ser ingerida continuamente ao longa da vida, sem que apresente danos consideráveis a saúde humana (VILLALOBOS; FAZOLLI, 2017). Na **Tabela 2** estão os VMP para os agrotóxicos, considerando cada legislação ou normativa de cada país, com exceção da Organização Mundial da Saúde (WHO) que é uma recomendação a nível mundial e não uma legislação.

Tabela 2. Legislações e valores máximos permitidos de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$

Local	Brasil	Brasil	União Europeia	Canadá	Geral
Analito	Portaria Nº5/2017 do MS	CONAMA Nº396/2008 (Subterrânea)			WHO em IUPAC 2003
ATZ	2	2	<u>Proibido</u>	*	*
DIA	*	*	*	3	*
DEA	*	*	*	3	*
Paraquat	<u>Proibido</u>	*	<u>Proibido</u>	10	30
Diazinon	*	*	*	*	3
Clorpirifos	30	30	0,1	*	*
Paration	<u>Proibido</u>	*	<u>Proibido</u>	*	100
Pirimifós	*	*	*	*	50
Malation	*	190	0,1	*	50
Glifosato	500	*	0,1	280	*
AMPA	500	*	0,1	280	*
2,4 D	30	30	0,1	*	*

*A legislação não preconiza o VMP para o analito

Fonte: Brasil, 2008; Brasil, 2017; Canadá, 2017; EU,2016; WHO, 2003.

Verifica-se uma permissividade maior no uso de agrotóxicos no Brasil, comparado a outros países e principalmente relacionando com a União Europeia (UE). Quando considerado a portaria Nº 5 de 2017 do MS (BRASIL, 2017), o brasileiro pode chegar a consumir $1.353,03 \mu\text{g L}^{-1}$ por mês de agrotóxicos, somando todos os VMP de 27 agrotóxicos monitorados e permitidos por lei na água de consumo (AGÊNCIA PÚBLICA, 2020). Ainda temos a ingestão em alimentos, e outros tipos de exposição que podem ser somadas agravando ainda mais a situação da saúde pública.

A legislação vigente na União Europeia prevê o valor máximo de $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada agrotóxico individualmente, mas no mesmo documento fica claro que a soma de todos não deve ultrapassar $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ na água para consumo humano, prevendo riscos cruzados (EU, 2016).

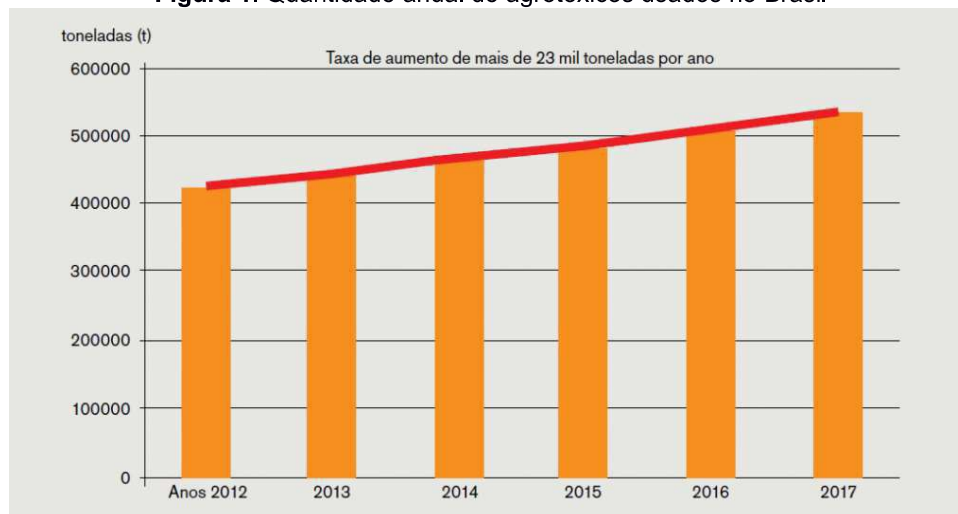
1.1.4 Uso de Agrotóxicos

No Brasil o decreto Nº 4074 de 2002, que regulamenta a lei Nº 7802 de 1989, define agrotóxicos e afins como produtos obtidos através de processos químicos, físicos ou biológicos com a finalidade de preservar de ação danosa as culturas agrícolas durante sua produção, armazenamento e beneficiamento. Cabe ao Ministério do Meio Ambiente (MMA), realizar o monitoramento dos agrotóxicos no ambiente e estabelecer o grau de periculosidade ambiental (BRASIL, 2002). Por meio do inciso IX, Artigo 1º do Decreto Nº 6.099 de 2007, foi delegada ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) – autarquia federal vinculada ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) – a competência para realizar a análise, registro e controle de agrotóxicos, seus componentes e afins (IBAMA, 2018).

O Brasil possui 504 substâncias ativas de uso permitido na agricultura e 149 destes agrotóxicos usados no país são proibidos na União Europeia (BOMBARDI, 2017).

No meio ambiente, os agrotóxicos assim como qualquer substância química podem sofrer processos de transformação diferentes como: fotoquímicos, químicos ou de decomposição microbiológica. Os produtos formados a partir desses processos são chamados de produtos de transformação (TPs), e podem superar suas substâncias de origem, quanto ao nível de toxicidade ou a permanência no ambiente. A degradação fotoquímica ocorre quando fótons advindos da luz solar quebram a molécula do agrotóxico podendo ocasionar reações chamadas de hidrólise, ionização ou oxirredução. A degradação microbiológica é resultado da ação de microrganismos, como fungos e bactérias presentes no solo ou na água (GAVRILESCU, 2005).

No início de 2019, existiam no Brasil 2.300 registros de agrotóxicos comercializados (ANVISA, 2019). Enquanto o mercado mundial cresceu 93%, nos últimos dez anos, no Brasil o crescimento foi três vezes superior. Dos 10 produtos mais usados no Brasil (glifosato, 2,4 D, mancozebe, atrazina, óleo mineral, acefato, óleo vegetal, carbendazim, paraquat e imidacloprido) 4 deles (atrazina, acefato, carbendazim e paraquat), não são aprovados para uso na União Europeia (PEARSHOUSE; BIEBER, 2018). De 2012 até 2017 a taxa de aumento de agrotóxicos utilizados no Brasil é maior que 23.000 toneladas por ano (**Figura 1**).

Figura 1. Quantidade anual de agrotóxicos usados no Brasil

Fonte: BOMBARDI, 2019.

O Paraná está entre os três estados que consomem a maior quantidade de agrotóxicos no Brasil, competindo com o estado de São Paulo, e ficando atrás do estado de Mato Grosso do Sul (MORAES, 2019). O país não possui um monitoramento eficiente de agroquímicos na água, e mesmo com essa deficiência o MS ainda alerta sobre resíduos na água potável com níveis superiores ao permitido por lei (PEARSHOUSE; BIEBER, 2018).

Devido ao elevado consumo de agrotóxicos, por vezes aplicados sem critérios, se instaura um ciclo vicioso: Com a aplicação de dosagens incorretas e ou superdosagens selecionam-se alvos resistentes, bem como a eliminação dos organismos benéficos e/ou inimigos naturais, gerando um desequilíbrio ambiental, e fechando um ciclo, que se reinicia com alvos resistentes, exigindo dosagens ainda maiores, maior desequilíbrio e maior incidência de pragas. A cada ciclo gera-se maior dependência do uso dos agrotóxicos e maior contaminação do ambiente (VILLALOBOS; FAZOLLI, 2017). Alguns dos agrotóxicos mais comercializados em 2019 no Paraná foram glifosato (26,65%), paraquat (6,89%), atrazina (4,69%) e 2,4 D (3,45%) (SIAGRO, 2019).

Com relação ao município de Missal, a aplicação dos agrotóxicos ocorre por via terrestre de forma costal (manual) e tratorizada (mecanizada). Não se tem conhecimento, no município de Missal, de aplicação de agroquímicos por via aérea. O cronograma básico de aplicação de agrotóxicos em Missal para as culturas de soja e milho, usado principalmente pelos agricultores associados a cooperativa local, estão apresentados no **Quadro 1**. Para outras culturas desenvolvidas no município, os agricultores utilizam-se de outros calendários de aplicações (SYSGEO, 2019).

Quadro 1. Cronograma de aplicação de agrotóxicos, de plantio e de colheita em Missal

Agrotóxico	Cultura	Meses											
		jan	fev	mar	abr	mai	jun	Jul	ago	set	out	nov	dez
Glifosato	Soja	C	C						*	P	*		
	Milho	P*	P*	P*		C	C						
2,4 D	Soja	C	C						*	P			
Paraquat	Soja	C*	C						*	P			
Atrazina	Milho	P*	P*	P*		C	C						
Organofosforados	Soja	C	C							P		*	*
	Milho	P*	P*	P*	*	C	C						

*As células cinzas compreendem o período de aplicação/ onde: P= plantio; C= colheita; jan=janeiro; fev=fevereiro; mar=março; abr=abril; mai=maio; jun=junho; jul=julho; ago=agosto; set=setembro; out=outubro; nov=novembro; dez=dezembro.

Fonte: Sysgeo (2019), adaptado pela autora.

1.1.5 Toxicologia dos Agrotóxicos

O combate ao uso indiscriminado de agrotóxicos vem sendo abordado por diversas Instituições brasileiras e estrangeiras, pois as pesquisas neste âmbito mostram resultados que confirmam danos à saúde. Entre os efeitos deletérios estão os genotóxicos, neurotóxicos e imunotóxicos (INCA, 2018).

A população mais exposta, os agricultores, no período de 2007 até 2016, tiveram causa de morte relatadas por doenças do sistema circulatório (34,22%), seguida das neoplasias (18,69%), doenças do aparelho respiratório (13,33%), outras causas (9,47%), doenças do sistema digestivo (5,42%) e doenças endócrinas, metabólicas e nutricionais (5,26%) (VILLALOBOS; FAZOLLI, 2017).

Um estudo de 2012, associou a exposição aos agrotóxicos com lesões musculares, distúrbios respiratórios e doenças mentais (RIQUINHO; HENNINGTO, 2012). Outro estudo com agentes comunitários de saúde demonstrou danos ao DNA para o grupo exposto aos agrotóxicos, comparado ao grupo controle (FRANCO *et al*, 2016).

Os compostos com finalidade praguicida são potencialmente tóxicos ao homem, a outros organismos não alvo e ao meio ambiente. A toxicidade dos agrotóxicos é expressa através da DL₅₀, ou seja, termo utilizado para representar a dose letal para 50% da população analisada em estudos pelas vias oral e dérmica; e CL₅₀ (concentração letal para 50% da população estudada) para estudos por vias respiratórias (VILLALOBOS; FAZOLLI, 2017).

Porém o risco de efeitos indesejáveis a saúde humana decorrente da exposição inadequada aos agrotóxicos, não depende exclusivamente da toxicidade expressa pela substância, deve-se considerar ainda a reatividade das substâncias, as condições de

manipulação, as características físico-químicas e as condições ambientais, o que implica em uma complexidade na avaliação da toxicidade desses compostos. Os agrotóxicos que mais causam preocupação, em termos de saúde humana, são os inseticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretroides e os herbicidas 2,4 D, glifosato e paraquat (VILLALOBOS; FAZOLLI, 2017).

A população que vive entorno de plantações geralmente é afetada pela dispersão de agrotóxicos por meio do vento ou consumo na água, em função do escoamento nos rios, e podem desenvolver quadros de intoxicação crônica, com o desenvolvimento de doenças neurológicas, hepáticas, respiratórias, renais, entre outras. Além da intoxicação crônica, os agroquímicos podem desencadear quadros de intoxicação aguda e subcrônica, dependendo do tempo e tipo de exposição e da especificidade do produto (VILLALOBOS; FAZOLLI, 2017).

1.1.6 Classificação toxicológica dos agrotóxicos e toxicidade

A Anvisa publicou em agosto de 2019 a reclassificação toxicológica para os agrotóxicos, no total, 1942 foram reavaliados. Segundo esta publicação, 43 produtos foram enquadrados na classe extremamente tóxicos, 79 na classe altamente tóxicos, 136 na moderadamente tóxicos, 599 na categoria de pouco tóxicos, outros 899 produtos foram reclassificados como improváveis de causar dano agudo e 168 ficaram como “não classificados” (ASCOM, 2019). O Brasil adotou os parâmetros do Sistema globalmente harmonizado de classificação e rotulagem de produtos (*Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals* – GHS), para melhorar a comercialização de produtos nacionais (ASCOM, 2019).

A classificação em função da toxicidade aguda foi determinada e identificada com os respectivos nomes das categorias e cores no rótulo dos produtos, de acordo com a Figura 2.

Figura 2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos

	CATEGORIA 1 Extremamente tóxico	CATEGORIA 2 Altamente tóxico	CATEGORIA 3 Moderadamente tóxico	CATEGORIA 4 Pouco tóxico	CATEGORIA 5 Improvável de causar dano agudo	NÃO CLASSIFICADO Não classificado
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	—
Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	—
Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	—
COR DA FAIXA	Vermelho PMS Red 199 C	Vermelho PMS Red 199 C	Amarelo PMS Yellow C	Azul PMS Blue 293 C	Azul PMS Blue 293 C	Verde PMS Green 347 C

Fonte: ASCOM, 2019.

Na **Tabela 3** estão discriminadas as novas classes as quais pertencem os agrotóxicos analisados neste estudo, bem como a antiga classificação toxicológica destes produtos.

Tabela 3. Comparação da reclassificação dos agrotóxicos

Agrotóxico	Nova Classificação	Antiga Classificação
Atrazina	Categoria 5 – Improvável de causar dano agudo	Classe III – Medianamente tóxico
2,4 D	Categoria 4 – Pouco tóxico	Classe I – Extremamente tóxico
Glifosato	Categoria 4 – Pouco tóxico	Classe I – Extremamente tóxico
Paraquat	Categoria 1 – Extremamente tóxico	Classe I – Extremamente tóxico
Diazinon	Categoria 2 – Altamente tóxico	Classe I – Extremamente tóxico
Clorpirifos	Categoria 3 – Moderadamente tóxico	Classe I – Extremamente tóxico
Paration	<u>Proibido no Brasil desde 2016</u>	Classe I – Extremamente tóxico
Pirimifós	Categoria 5 – Improvável de causar dano agudo	Classe III – Medianamente tóxico
Malation	Categoria 5 – Improvável de causar dano agudo	Classe III – Medianamente tóxico

Fonte: ASCOM, 2019.

A genotoxicidade dos agrotóxicos está relacionada com as características oxidantes que podem gerar radicais livres nos sistemas biológicos. Estes radicais livres são moléculas altamente instáveis quimicamente e reagem com as estruturas celulares, modificando os lipídeos e proteínas da membrana, alterando a permeabilidade da célula. Estas alterações podem acarretar danos ao DNA, os quais podem desencadear doenças graves como câncer (ANDRADE JUNIOR, 2005). Foram encontrados danos ao DNA em um estudo com trabalhadores expostos aos agrotóxicos (CARBAJAL-LOPEZ *et al.*, 2016).

Os agentes químicos (como os agrotóxicos), físicos e biológicos que interagem com o material genético formando adutos, alteração oxidativa ou mesmo quebra na molécula de DNA são denominados de agentes genotóxicos. Estudos de toxicidade demonstram que os agrotóxicos afetam a expressão do gene e isso pode ser transferido para gerações por herança epigenética (ALLSOP *et al.*, 2015).

Pesquisa do *Institut National de la Recherche Agronomique* (Instituto Nacional de Pesquisa Agronômica) demonstrou que a associação de diferentes tipos de resíduos encontrados em alimentos gera mais danos ao DNA humano, do que o efeito de cada substância ativa encontrada individualmente (MOLLIER, 2016).

Estudos vêm demonstrando que os agroquímicos podem realmente estar relacionados com o desenvolvimento de neoplasias. Uma pesquisa realizada na microrregião de Ijuí – RS, não descarta a influência da exposição a agrotóxicos como um fator contribuinte para uma maior taxa de mortalidade por neoplasias (JOBIM, *et al.*, 2010).

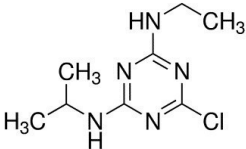
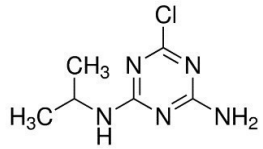
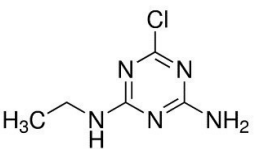
Outras Pesquisas trazem a associação da exposição de pesticidas com câncer de fígado e próstata (DHARMANI; JAGA, 2005), de mama (CLARK; SNEDEKER, 2005), de rim, do cérebro e leucemia (INFANTE-RIVARD; WEICHENTHAL, 2007), como linfomas (COSTA, *et al.*, 2017), ou tumores em geral (ROBERTS; REIGART, 2013).

1.1.7 Atrazina e os seus produtos de transformação

A atrazina (ATZ) é um herbicida utilizado em várias culturas, mas principalmente na de milho e cana-de-açúcar. O mecanismo de ação bioquímica da ATZ dá-se através da sua ligação com a proteína D₁ do fotossistema II, bloqueando o fluxo de elétrons do cloroplasto, interrompendo a fixação de CO₂ e consequentemente a produção de elementos essenciais para a planta, como ATP (trifosfato de adenosina) e NADPH₂ (fosforilação acíclica - nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) (ROMAN, 2005).

A formação de metabólitos da ATZ no meio ambiente ocorre por N-dealquilação da molécula, removendo as cadeias laterais e formando principalmente os metabólitos DIA (deisopropilatrazina) e DEA (desetilatrazina), compostos mais solúveis em água e por isso podem ser até mais frequentemente encontrados nas análises (MUDHOO, 2011). O **Quadro 2** resume as características físico-químicas da ATZ e seus TP's.

Quadro 2. Estruturas da atrazina e seus produtos de degradação

	ATZ	DEA	DIA
Estrutura Química			
Formula molecular	$C_8H_{14}ClN_5$	$C_6H_{10}ClN_5$	$C_5H_8ClN_5$
Nome	Atrazina	Desetilatrazina	Deisopropilatrazina

Fonte: adaptado de DELLA FLORA, 2018.

Devido as suas características físico-químicas, a ATZ é um contaminante preocupante pois tem alta mobilidade no solo e por ter uma meia-vida longa de 60 a 100 dias, pode facilmente escoar para águas subterrâneas, apesar de sua solubilidade ser moderada em água. Segundo estudos epidemiológicos, a atrazina afeta o sistema reprodutor e hormonal quando o ser humano é exposto de forma crônica a essa substância (CARMO, 2013).

Um estudo realizado nos EUA investigou dados de 24 mil recém nascidos, e foi evidenciado uma possível correlação entre o aumento de crianças nascidas com baixo peso corporal e o consumo de água contendo ATZ em concentração superior a $0,7 \mu g L^{-1}$ (WU, 2010).

1.1.8 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D)

O 2,4 D é um herbicida usado nas culturas de milho, arroz, cevada e trigo principalmente, pertence ao grupo dos clorofenóxi-ácidos (CPAs), os quais são compostos extremamente tóxicos e de longa persistência no ambiente (MACEDO NETO, 2012). Esse agrotóxico é altamente sistêmico e seletivo sendo transportado pela planta e agindo na inibição do crescimento desta. Nos animais é carcinogênico e afeta coração, fígado e sistema nervoso central podendo levar a convulsões (SILVA, 2007).

Os CPAs são controlados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América e foram considerados pela comunidade europeia como poluentes prioritários (HASSAN, 2011).

Entre os mecanismos de ação tóxico do grupo CPAs estão o prejuízo às membranas celulares, desacoplamento da fosforilação oxidativa, como consequência da lesão à

membrana, e o bloqueio do metabolismo da acetilcoenzima A, interferindo em várias vias metabólicas (VILLALOBOS e FAZOLLI, 2017).

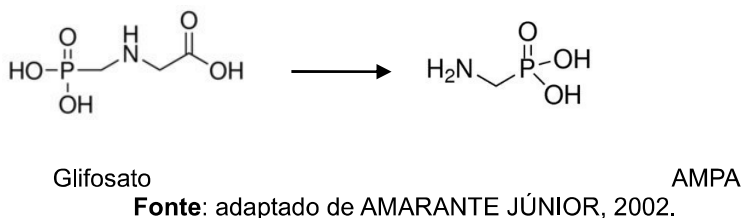
1.1.9 Glifosato

A substância química *N*-(fosfonometil)glicina conhecida como glifosato e comercializada principalmente como Roundup® é amplamente utilizada em várias culturas pois tem a característica de ser um herbicida não-seletivo. Este herbicida atua na planta seguindo o caminho dos produtos da fotossíntese e inibindo a síntese de aminoácido (YAMADA; CASTRO, 2007).

Devido as suas propriedades físico-químicas, o glifosato é adsorvido pelo solo, portanto é mais difícil de ser encontrado em águas subterrâneas. Estudos de exposição crônica deste herbicida em ratos indicam a possibilidade de morte de matrizes grávidas e desordens digestivas (AMARANTE JÚNIOR, 2002).

O ativo deste agrotóxico sofre processos de degradação por bactérias no solo formando o AMPA (ácido aminometilfosfônico), seu principal metabólito (**Figura 3**).

Figura 3. Degradação microbiológica do glifosato



1.1.10 Organofosforados

Os organofosforados correspondem a um grupo de pesticidas amplamente utilizados como inseticidas e acaricidas com diferentes propriedades físico-químicas. Geralmente os compostos organofosforados são menos persistentes no ambiente que os compostos organoclorados, contudo, estudos detectaram a presença de moléculas de clorpirifos (um organofosforado) no ar 8 anos após sua aplicação (GORE *et al*, 2014).

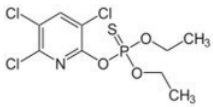
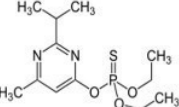
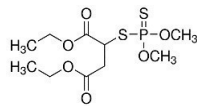
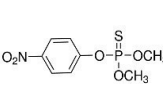
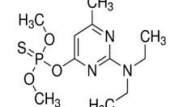
São potentes inibidores da enzima acetilcolinesterase, a qual é responsável pela degradação da acetilcolina, neurotransmissor do sistema nervoso central e periférico. Portanto, a intoxicação é consequência do acúmulo da acetilcolina onde é liberada, e ela

liga-se a receptores muscarínicos e nicotínicos afetando a função motora, gerando sintomas comuns de fraqueza muscular, convulsão e tremores (GONZALES *et al*, 2012).

Os impactos na saúde, pelo consumo de água contaminada por esses agrotóxicos são de difícil avaliação, porque a maioria dos efeitos nocivos são crônicos. Alguns estudos relatam efeitos neuropsiquiátricos na saúde dos humanos (BASTOS, 2015). Outros mostraram que o risco de câncer pode ser induzido por exposição aos organofosforados (MCGLYNN *et al.*, 2006). E ainda alguns organofosforados são classificados como disruptores endócrinos e neurotóxicos (GORE *et al*, 2014).

Os organofosforados apresentados no **Quadro 3**, são muito utilizados no Brasil, embora o paration tenha sido proibido, ainda assim tem sido utilizado irregularmente.

Quadro 3. Estrutura dos principais organofosforados usados no Brasil

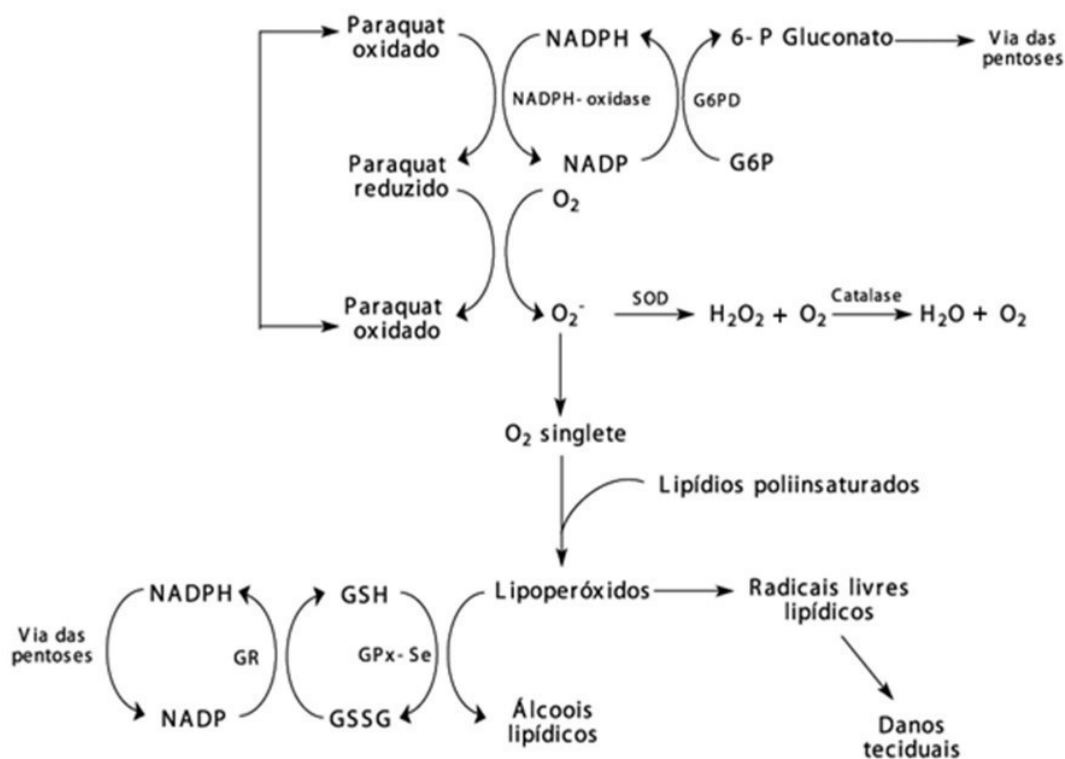
	Clorpirifos	Diazinon	Malation	Paration	Pirimifós
Estrutura Química					
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS

Fonte: da autora, 2020.

1.1.11 Paraquat

O paraquat é o principal agrotóxico do grupo de herbicidas bipiridílios, muito utilizado para evitar as plantas daninhas de folhas largas e do tipo gramíneas. É uma substância não seletiva de ação rápida, que em contato externo e por translocação dentro da planta destrói o tecido verde. Também é usado como desfolhante e dessecante em plantas. Esse herbicida é responsável por casos fatais de intoxicação humana em função de acidentes e pode ser considerado uma das substâncias de maior toxicidade específica para os pulmões (VILLALOBOS; FAZOLLI, 2017).

A ação tóxica dos herbicidas bipiridílicos deve-se principalmente à sua potencial capacidade de desencadear, no pulmão, a produção de superóxidos e peróxido de hidrogênio. Este último na presença do íon superóxido produz radicais livres de oxigênio (**Figura 4**), mais reativos e tóxicos para as células e por isso é responsável pela peroxidação dos lipídeos das membranas celulares (SERRA, 2003).

Figura 4. Reação desencadeada pelo paraquat

G6P = glicose 6 fosfato; G6PD = glicose 6 fosfato desidrogenase; GR = glutaciona redutase; GPx-Se = glutaciona peroxidase + selênio; GSH = glutaciona reduzida e GSSG = glutaciona oxidada.

Fonte: BUS *et al*, 1975, modificado por SCHIMITT *et al*, 2006.

1.1.12 Análise de agrotóxicos

Os micropoluentes orgânicos, dentre eles os agrotóxicos, geralmente são encontrados em baixa concentração nas amostras, sendo necessário o isolamento do analito (eliminação de interferentes) de interesse e sua pré concentração para analisar e quantificar. As técnicas de extração e pré concentração mais comumente usadas para análise de agrotóxicos em matrizes complexas são: extração em fase sólida, microextração líquido-líquido dispersiva, microextração em fase sólida e QuEChERS (do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*).

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de separação líquido-sólido e de pré concentração amplamente utilizada para extrair analitos não voláteis e semi-voláteis de amostras líquidas, mas também podendo ser usadas para amostras sólidas previamente extraídas por um solvente. A técnica consiste no uso de um sólido sorvente compactado dentro de um cartucho descartável, sendo parecido com as fases estacionárias contidas em uma coluna de cromatografia líquida. A amostra, contendo o analito de interesse, passa por esse cartucho, de forma a permear todo o sólido sob condições de vácuo ou de alguma

pressão mecânica (seringa) ou gasosa. A SPE pode ser usada para 4 propósitos: isolamento do analito, isolamento ou limpeza da matriz, estocagem da amostra (com o congelamento do cartucho) e concentração do analito (extração) (MENDONÇA, 2018).

A microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) é proposta por Rezaee *et al* (2006), e é considerada melhor para o meio ambiente, pois volumes pequenos de solventes tóxicos são utilizados nessa técnica. Ela consiste em um sistema ternário de solventes, onde dois solventes orgânicos são utilizados, um extrator e um dispersor. A DLLME baseia-se na partição de analitos entre duas fases líquidas imiscíveis (sendo uma a fase aquosa e a outra a orgânica). A solubilização dos analitos nas etapas de extração é direcionada pela polaridade do sistema (MARTINS *et al*, 2012).

A microextração em fase sólida é uma técnica que baseia-se em dois princípios: a adsorção dos analitos na camada superficial do sorvente e a desorção dos analitos sob alta temperatura. O aparato de microextração em fase sólida é constituído por uma fibra de sílica fundida, coberta pelo sorvente que retém os analitos de interesse na análise. A extração desse analito alvo pode ocorrer de duas formas: exposição da fibra na fase vapor da amostra, que é denominado por *Headspace* ou pela imersão direta da fibra na amostra. Após essa etapa, a fibra é submetida a desorção térmica que ocorre dentro do injetor de um cromatógrafo a gás, devido à alta temperatura (DELLA FLORA, 2018).

O método QuEChERS, desenvolvido por Anastassiades *et al* (2003), é composto por três fases: extração, partição e limpeza, e são utilizados solventes e agentes clarificantes, como sais e adsorventes, os quais interagem com a matriz carreando o analito para o solvente e eliminando os interferentes.

Outras técnicas de preparo de amostra podem ser utilizadas, por exemplo a liofilização, onde a água congelada pode ser eliminada por sublimação, utilizando pressão e temperatura controladas. Neste processo ocorre a pré concentração de analitos não voláteis. O liofilizador consiste basicamente de três partes: a câmara de secagem (com controle de temperatura) na qual são dispostas as amostras a serem sublimadas, a bomba de vácuo (que fornece baixa pressão na câmara) e um condensador que segura todo o vapor de água sublimado (MENDONÇA, 2018).

As vantagens da liofilização na concentração de analitos são: o não uso de solventes orgânicos, secagem de várias amostras simultaneamente e o processo ser automatizado. Já as desvantagens são: os analitos de interesse não podem ser voláteis e o processo demanda um longo tempo, variando de 24 h até alguns dias para a secagem, dependendo

do volume a ser sublimado ou da quantidade de amostras, além de não promover o *clean up* da amostra (MENDONÇA, 2018).

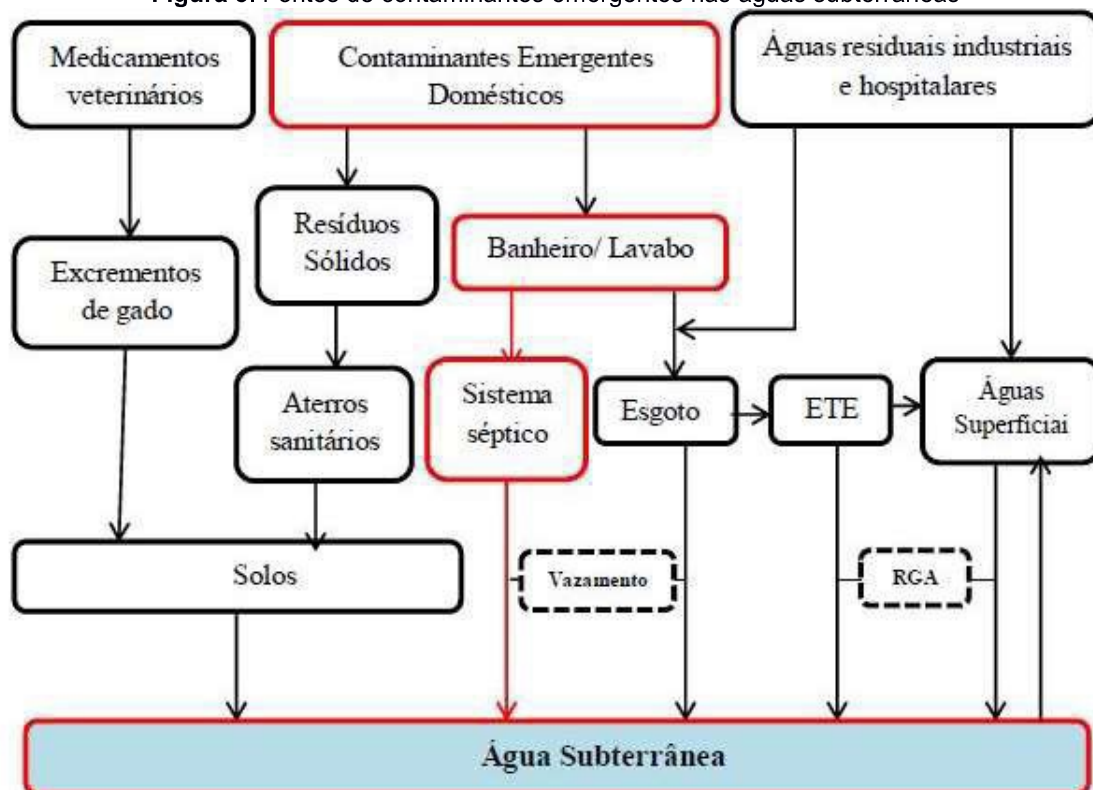
Após a etapa de pré concentração, as amostras são submetidas a técnica analítica instrumental de separação de misturas, conhecida como cromatografia, na qual é possível realizar análises qualitativas e quantitativas de substâncias como os agrotóxicos.

Vários exemplos de estudos analisando agrotóxicos em água utilizando tanto a cromatografia a gás quanto a líquida são comumente encontrados na literatura. Um estudo utilizando a cromatografia líquida com arranjo de diodos foi utilizada por Ribeiro *et al* (2013) para determinar diversos compostos, dentre eles 2,4 D, em águas subterrâneas. Outro trabalho foi realizado por Barchanska *et al* (2017), onde os autores determinaram ATZ, DIA e DEA porém em águas superficiais. Já Amadori *et al* (2013) avaliaram ATZ e seus principais produtos de degradação nas matrizes solo e água subterrânea. A cromatografia a gás acoplada ao detector de massas foi utilizada no estudo de Tankiewicz e Biziuk (2018) que detectou piretroides e carbamatos, além de outros trabalhos, como também o de Hildebrandt *et al* (2008) que analisou ATZ, DIA, DEA e outras substâncias em águas subterrâneas e superficiais.

1.1.13 Presença de íons em águas subterrâneas

Mesmo com a sobreposição de camadas de solos e rochas, contaminantes nas águas subterrâneas vem sendo encontrados principalmente a nível de traços, e consequentemente diversos estudos têm sido realizados a fim de verificar a qualidade dessas fontes de água. A proximidade entre poços e fossas sépticas, a extensa atividade da agricultura, com uso excessivo de fertilizantes sugerem uma possível contaminação antrópica da água subterrânea (RUPIAS, 2020).

As águas subterrâneas são as áreas de recepção de maior parte dos poluentes liberados intencionalmente no meio ambiente (**Figura 5**). Essa contaminação nesses corpos d'água pode ocorrer por diversas fontes, cuja origem (drenagem de águas pluviais em ambientes rurais e urbanos, lixiviação de compostos do solo) não pode ser precisamente determinada ou pode ser facilmente identificada (fontes pontuais), como é o caso de descargas de esgotos tratados ou esgoto bruto mesmo (ORT, 2010).

Figura 5. Fontes de contaminantes emergentes nas águas subterrâneas

RGA: Recarga gerenciada de aquífero; ETE: Estação de tratamento de esgoto.

Fonte: RUPIAS, 2020.

Nos corpos de águas subterrâneas a maioria dos compostos dissolvidos encontram-se na forma iônica (cátions e ânions). Pode-se citar dentre os principais íons monitorados em água: o sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrito, nitrato, fluoreto, sulfatos e fosfatos. O sódio é um dos metais alcalinos mais abundantes na água devido: à baixa estabilidade dos minerais que o contém, a sua elevada solubilidade e difícil precipitação de compostos que contenham esse íon. Nas águas subterrâneas o sódio é geralmente encontrado ligado a cloretos, e é o principal cátion responsável pelo aumento na salinidade de águas naturais. As concentrações de sódio normalmente variam entre 0,1 e 100 mg L⁻¹ nas águas subterrâneas. Em geral, a partir da zona de recarga, há um aumento gradativo dos teores de sódio em direção às suas partes mais confinadas, considerando água subterrânea. O potássio ocorre em pequenas concentrações nas águas subterrâneas, com teores inferiores a 10 mg L⁻¹, devido à sua participação em processos de troca iônica, além da facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila, e seus sais serem utilizados pelas plantas. Já o cálcio é o íon mais abundante na maioria das águas naturais e rochas, os teores variam em água subterrânea entre 10 a 100 mg L⁻¹, geralmente. O magnésio apresenta propriedades similares ao do cálcio, porém é mais solúvel e, portanto mais difícil

de precipitar. Nas águas de aquíferos a concentração frequentemente encontrada é de 1 até 40 mg L⁻¹ (FEITOSA *et al.*, 2008).

Quanto aos principais ânions encontrados nas águas subterrâneas o cloreto é muito solúvel e pode ser encontrado em concentrações até 100 mg L⁻¹, este íon não oxida e não reduz em águas naturais. O cloreto é ainda um bom indicador de poluição de aquíferos por águas residuais e aterros sanitários. Os íons sulfatos em meio redutor, com a presença de matéria orgânica, podem sofrer redução bacteriana, porém em geral ele é um ânion estável. E os teores frequentemente encontrados também são inferiores a 100 mg L⁻¹. O nitrato devido a sua solubilidade e por representar o estágio final da oxidação da matéria orgânica é um íon importante de se monitorar. Também, porque teores acima de 5 mg L⁻¹ pode ser indicador de contaminação da água subterrânea por ação antrópica. Os fluoretos, frequentemente são encontrados em pequenas concentrações nas águas subterrâneas, acima de 1,5 mg L⁻¹ já pode ser prejudicial para saúde humana, causando deformação óssea e, para os vegetais, nessa faixa é muito tóxico (FEITOSA *et al.*, 2008).

1.1.14 Justificativa

A região oeste do estado do Paraná destaca-se nacionalmente e mundialmente pela alta produção agrícola. Com o intuito de aumentar a produtividade, os agrotóxicos são cada vez mais usados no Brasil e também nessa região, a qual encontra-se a cidade de Missal, cuja economia advém basicamente das culturas de soja e milho.

Dentre as classes de agrotóxicos mais utilizados no Paraná destacam-se os herbicidas com 62,19%, inseticidas e fungicidas com 11,06% e 15,54% respectivamente (SIAGRO, 2019). Considerando-se essa utilização dos herbicidas no cenário agrícola, para o desenvolvimento deste estudo, foram selecionados os de maior uso na região oeste do Paraná, sendo a ATZ, o 2,4 D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), o paraquat e o glifosato. Dentre o grupo dos inseticidas mais utilizados, as substâncias diazinon, clorpirifós, paration, pirimifós e malation foram avaliados neste estudo.

O município de Missal possui uma predominância de área destinada à agricultura e pecuária, compreendendo 92,50% do território do município (IPARDES, 2020) e poucos estudos envolvendo a análise de agrotóxicos e íons são relatados na região. A Sanepar realiza análises da água de consumo, porém poucos são os pontos coletados e a empresa baseia-se nos valores máximos permitidos indicados pela legislação brasileira, que são superiores se comparada com a legislação europeia, por exemplo. Segundo dados do MS

em 2016, no município de Missal, os procedimentos ambulatoriais na área de oncologia tiveram o dobro de registros, quando comparado com os ambulatórios de outros municípios pertencentes à mesma regional de saúde. Por isso a importância de realizar um estudo com um maior número de amostragens sobre a qualidade da água em Missal, pois toda a população consome água de poços artesianos e com um tratamento simplificado, o que implica em uma preocupação quanto a saúde pública da cidade.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Avaliar a presença de agrotóxicos na água consumida pela população da cidade de Missal, no Paraná, no período de março de 2019 a fevereiro de 2020.

2.2 ESPECÍFICOS

- Obter alguns parâmetros de validação de método para os agrotóxicos, como: limite de quantificação, limite de detecção, linearidade e desvio padrão relativo;
- Detectar a presença e quantificar através de métodos cromatográficos, os agrotóxicos: atrazina (e seus TP's DIA e DEA), glifosato (e seu TP AMPA), 2,4D, paraquat, diazinon, clorpirifos, paration, pirimifós e malation, na água destinada para consumo no município de Missal; e
- Quantificar os íons (fluoreto, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, fosfato, lítio, sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio) na água de consumo, empregando métodos cromatográficos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes e padrões analíticos

Os solventes utilizados nas análises estão descritos na **Tabela 4**. Os reagentes empregados nas análises são os listados na **Tabela 5**, e os padrões analíticos indicados na **Tabela 6**.

Tabela 4. Solventes grau cromatográfico utilizados nas análises

Solvente	Marca	Pureza	Nº do CAS
Acetonitrila	Honeywell®	100%	75-05-8
Água ultra pura (tipo 1)	ELGA, Purelab Option Q	99,9 %	-
Diclorometano	Sigma-Aldrich®	99,9%	75-09-2
Metanol	Merck®	99,9%	67-56-1

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 5. Reagentes empregados nas análises e na descontaminação de vidrarias

Reagentes	Marca	Pureza	Nº do CAS
Ácido bórico P.A.	Neon®	99,5%	10043-35-3
Ácido dipicolínico	Sigma-Aldrich	99,8%	499-83-2
Ácido fosfórico	Sigma-Aldrich®	85%	7664-38-2
Ácido nítrico	Sigma-Aldrich®	99,7%	7697-37-2
Ácido nítrico P.A.	Anidrol®	65%	7697-37-2
Tetraborato de sódio P.A.	Neon®	99,5%	1303-96-4
Extran MA02 Neutro	Merck®	-	-
Nitrogênio (gás)	White Martins®	5.0 – 99,999%	-
Hélio (gás)	White Martins®	99,999%	-

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 6. Padrões analíticos de referência empregados nas análises cromatográficas

Substância química de referência (Sigla)	Marca	Pureza	Nº do CAS
Atrazina (ATZ)	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,1%	1912-24-9
Deisopropilatrazina (DIA)	<i>Sigma-Aldrich</i>	97,5%	1007-28-9
Deetilatrazina (DEA)	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,5%	6190-65-4
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D)	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,5%	94-75-7
Glifosato (GLI)	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,5%	1071-83-6
Ácido aminometilfosfônico (AMPA)	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,0%	1066-51-9
Fluorenilmetiloxycarbonil (FMOC-Cl)	<i>Fluka</i>	97,0%	28920-43-6
Glifosato-FMOC	Dr Ehrenstorfer®	98,0%	1373205-41-4
Dicloreto de paraquat hidratado	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,9%	75365-73-0
Diazinon pestanal	<i>Sigma-Aldrich</i>	98,0%	333-41-5
Metil Pirimifós	<i>Sigma-Aldrich</i>	98,0%	29232-93-7
Malation pestanal	<i>Sigma-Aldrich</i>	98,0%	121-75-5
Metil Paration pestanal	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,8%	298-00-0
Metil Clorpirifós pestanal	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,3%	5598-13-0
Íon multielementos – ânion ¹ (10 mg L ⁻¹)	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,8%	*
Multi cátion ²	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,5%	*
Padrão de nitrito (1000 mg L ⁻¹)	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,5%	*

* Não possui CAS/¹ ânions contidos: fluoreto, cloreto, nitrato, brometo, fosfato e sulfato/² cátions contidos e suas respectivas concentrações: lítio (50 mg L⁻¹), sódio (200 mg L⁻¹), amônio (400 mg L⁻¹), potássio (200 mg L⁻¹), cálcio (1000 mg L⁻¹) e magnésio (200 mg L⁻¹).

Fonte: da autora, 2020.

3.1.2 Materiais e equipamentos

Neste estudo, foi empregado o cartucho Oasis® HLB 6,0 cc (500 mg), filtro PTFE (0,22 µm) hidrofílico, e sistema de filtração *manifold* (Supelco®), apresentado na **Fotografia 1** foram utilizados para determinar os analitos atrazina, organofosforados, 2,4 D e paraquat. Ainda foi utilizado agitador do tipo Vortex (Modelo AP 59).

Os equipamentos utilizados para análise foram: o cromatógrafo líquido de Ultra-alta Eficiência (*Ultra-High Performance Liquid Chromatography*, -50-UHPLC – *Thermo Scientific*), no modo HPLC, com sistema de bomba de dois pistões (LGP-3400SD), degaseificador e auto-injetor (WSP-3000), acoplada com detector (Modelo Dionex UltiMate 3000, *Thermo Scientific*, Alemanha); o cromatógrafo a gás TRACE 1300 (*ThermoScientific*), com amostrador automático TriPlus RSH (*ThermoScientific*) acoplado a detector de massas do tipo quadrupolo ISQ *Single Quadrupole MS* (*ThermoScientific*) e o cromatógrafo de íons modelo 930 compact IC flex e 919 IC autosampler plus, fabricado pela Metrohm.

Fotografia 1. *Manifold*: Sistema para extração em fase sólida (SPE)

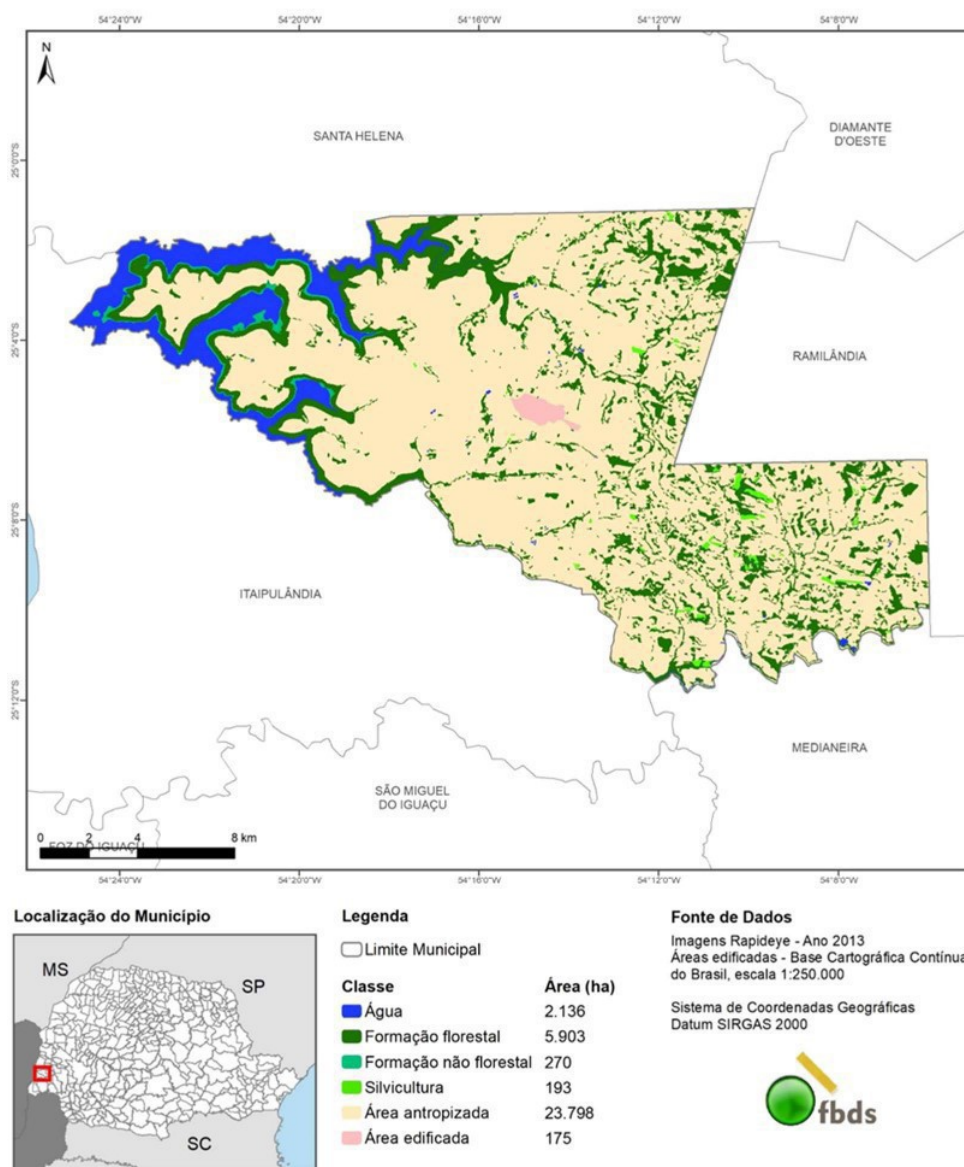


Fonte: da autora, 2020.

3.2 ÁREA DE ESTUDO

Missal é um município brasileiro localizado no oeste do estado do Paraná, entre as coordenadas 25°05'31" S e 54°14'51" W (Figura 6), com uma área territorial de 323,783 km² (IPARDES, 2022). O município apresenta uma predominância de clima subtropical, com temperaturas variando de 13° C, nos meses mais frios, até 31° C, no verão, e seu índice pluviométrico médio, contabilizado nos últimos 30 anos, é de 1700 mm ano⁻¹ (CLIMA TEMPO, 2020).

Figura 6. Localização de Missal no Paraná

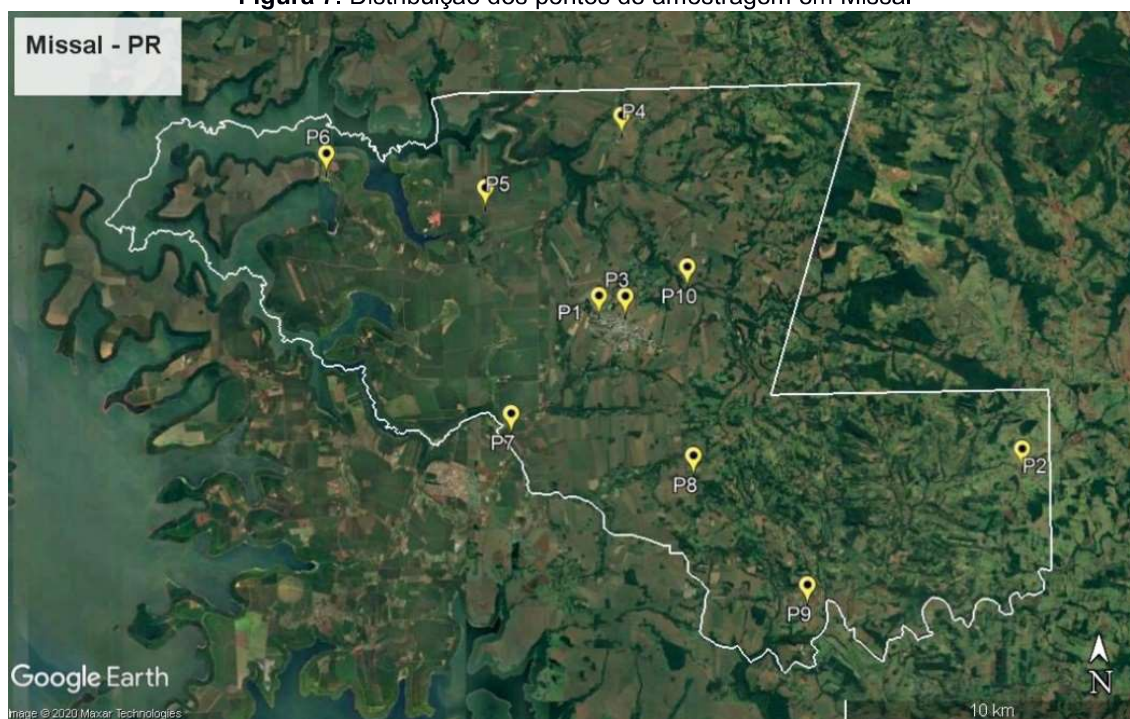


Fonte: Adaptado de FBDS, 2022.

3.3 COLETAS E PONTOS DE AMOSTRAGEM

Foram realizadas coletas mensais de março de 2019 até fevereiro de 2020, totalizando 12 coletas. Os pontos de amostragem selecionados são provenientes de 10 locais distintos do município de Missal conforme **Figura 7**, sendo um ponto de água superficial (usado para abastecimento da população até o ano de 2012 – P10), e os nove pontos restantes de água subterrânea, provenientes de poços artesianos, que atualmente são as fontes de captação de águas destinadas ao consumo da população da cidade de Missal.

Figura 7. Distribuição dos pontos de amostragem em Missal



Fonte: adaptado através do *Google Earth Pro* (Maxar Technologies©, 2020).

As características do abastecimento de cada local amostrado seguem descritas no **Quadro 4**. E no ANEXO A, apresentam-se as imagens de satélite de cada ponto de coleta e seu entorno, obtidas através do dispositivo “*Google Earth Pro*” (MAXAR TECHNOLOGIES©, 2020) para melhor visualização do local.

Quadro 4. Especificações dos pontos amostrados de abastecimento de água

Ponto de coleta	Nome do Local	Características do local	Profundidade (m)	Vazão (m³/h)	Tratamento (semanal)	Reservatório (m³)	Capacidade abastecimento (habitantes)	Coordenadas geográficas
P1	Sanepar	Sede da empresa de serviço de abastecimento de água	300	75	Hipoclorito	505	4.897	25°05'22.4"S 54°15'08.3"W
P2	Fazenda Formiga	Área de pecuária	135	50	Não há	15	126	25°08'10.3"S 54°06'34.7"W
P3	Padre Rick	Área urbana rodeada por agricultura	110	3	Hipoclorito	15	109	25°05'22.9"S 54°14'36.3"W
P4	Dom Armando	Comunidade urbana – posto de saúde	128	8	Hipoclorito	20	947	25°02'04.5"S 54°14'40.8"W
P5	Boa Esperança	Área industrial rodeada de agricultura – clube	120	9	Hipoclorito	20	252	25°02'06.5"S 54°14'45.6"W
P6	Vila Natal	Abastecimento público da praia	100	11	Hipoclorito	15	35*	25°02'46.1"S 54°20'38.8"W
P7	São João	Área rural	42	-	-	-	-	25°07'31.6"S 54°16'54.8"W
P8	Vista Alegre	Comunidade urbana – posto de saúde	90	14	Hipoclorito	25	341	25°08'17.8"S 54°13'13.8"W
P9	Portão Ocoí	Comunidade urbana – posto de saúde	185	7	Hipoclorito	18	-	25°10'39.6"S 54°10'55.3"W
P10	Rio São Vicente	Antigo ponto de abastecimento de água da população – área rural	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	Abasteceu até 2012	25°04'50.7"S 54°13'21.2"W

*Sem população turística da praia/ - Informação indisponível.

Fonte: SANEPAR, 2019.

3.4 AMOSTRAGEM

As coletas seguiram procedimentos e normas técnicas de amostragem dos documentos: “Orientações técnicas para coleta, acondicionamento e transporte de amostras de água para consumo humano”, do MS e do “Guia Nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos”. (VIANA *et al.*, 2013; BRANDÃO *et al.*, 2011).

Cada ponto de coleta gerou dois frascos de amostra, um destinado para a análise, e outro armazenado para contra prova caso necessidade de reanálise. Em todas as coletas foram usadas fichas de coleta, conforme Apêndice A. Foi utilizado para cada ponto de amostragem dois frascos âmbar, um de 1 L para prova e outro de 500 mL para contra prova. Os frascos foram previamente descontaminados seguindo limpeza conforme Apêndice B e transportados sob refrigeração a 4° C, em caixas térmicas, até o laboratório de Cromatografia e preparo de amostra da UNILA. Em seguida as amostras foram acondicionadas a -20° C.

3.5 ANÁLISES

Em decorrência da natureza química diferenciada dos analitos, distintos métodos de análise foram requeridos, tanto no preparo das amostras quanto nas condições cromatográficas.

3.5.1 Análises de agrotóxicos

3.5.1.1 Análise de glifosato e AMPA

A análise do glifosato seguiu a metodologia validada por Mendonça *et al* (2020), no mesmo laboratório do presente estudo. A metodologia consistiu em pré concentração da amostra por liofilização, seguida de derivatização com FMOC-Cl e análise por cromatografia líquida de alta eficiência empregando detector de fluorescência (MENDONÇA *et al*, 2020).

3.5.1.1.1 Preparo das soluções da curva para quantificação

A solução padrão de glifosato foi preparada pesando-se 2,0 mg, e solubilizando o analito em solução água ultra pura: acetonitrila (1:1) em um balão volumétrico de 10 mL. Para o AMPA procedimento igual foi realizado, sendo empregado acetonitrila como solvente. A concentração final de cada analito foi de 200,0 mg L⁻¹, essas soluções foram mantidas em temperatura de -20,0° C, sendo utilizadas no máximo em 30 dias.

Preparou-se a solução intermediária de glifosato e a de AMPA ambas na concentração de 1000 µg L⁻¹, em um mesmo balão, a partir das soluções padrões. As curvas analíticas foram preparadas a partir da diluição da solução intermediária, sendo pipetados os volumes de 25, 100, 500, 1500, 4500 e 6800 µL para um balão de 100 mL aferido com água ultrapura perfazendo a concentração na faixa de 0,25; 1,00; 5,00; 15,00; 45,00 e 68,00 µg L⁻¹ para glifosato e AMPA.

3.5.1.1.2 Preparo da amostra de glifosato e AMPA

Previamente foram preparadas as soluções tampão 0,040 mol L⁻¹ e derivatizante (1,60 mg L⁻¹), utilizadas no preparo da amostra. Para o preparo do tampão borato, pesou-se 0,762 g de tetraborato de sódio e 0,213 g de ácido bórico que foram dissolvidos em 25 mL de água ultra pura. Posteriormente, o conteúdo todo foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume até o menisco com água ultra pura. No caso do derivatizante, foram pipetados 400 µL de uma solução estoque de FMOC – Cl (com concentração de 200 mg L⁻¹ e dissolvido em acetonitrila) em um balão volumétrico de 50 mL e aferiu-se o menisco com acetonitrila.

Para o preparo, 20 mL da amostra foi congelada a uma temperatura de -70° C em um tubo Falcon de 50 mL e, logo após congelamento foi submetida ao processo de liofilização por aproximadamente 72 h. Após liofilizado, a amostra foi reconstituída com 5 mL de água ultra pura, seguida da adição de 2 mL de acetonitrila, 600 µL de tampão borato 0,040 mol L⁻¹ (pH 9) e 300 µL do derivatizante FMOC – Cl (1,60 mg L⁻¹). Para garantir a efetiva reação o tubo foi agitado por 30 s em agitador tipo vórtex e foi deixado em repouso durante 30 min em temperatura ambiente (25° C) ao abrigo de luz. Para finalizar, transferiu-se todo o volume para um balão volumétrico de 25 mL, contendo 2 mL do tampão borato, já utilizado anteriormente, e aferiu-se o volume do balão. Homogenizou-se o conteúdo e com o auxílio de uma seringa de plástico, aproximadamente 1,5 mL da amostra final foi filtrada em PTFE (0,22 µm) hidrofílico, diretamente para um vial, mantido a -20° C até as análises.

3.5.1.1.3 Análise cromatográfica de glifosato e AMPA

A identificação e quantificação foi realizada em um cromatógrafo líquido de Ultra-alta Eficiência (*Ultra-High Performance Liquid Chromatography*, -50-UHPLC), no modo UHPLC, com sistema de bomba de dois pistões (LGP-3400SD), degaseificador e auto-injetor (WSP-3000), acoplada com detector de fluorescência (Modelo Dionex UltiMate 3000, *Thermo Scientific*, Alemanha) nos comprimentos de excitação (λ_{exc}) e emissão (λ_{em}) de 260 e 317, respectivamente.

A coluna de separação cromatográfica usada foi a de fase reversa Ace 5 (C18; 5,0 μ m; 250 x 4,6 mm) em uma temperatura de 25 ° C. A fase móvel aplicada foi em modo gradiente (Apêndice C), a um fluxo de 1 mL min⁻¹, usando água ultra pura acidificada com ácido fosfórico 0,05% e acetonitrila (MENDONÇA *et al.*, 2020). O volume de amostra injetado foi de 20 μ L.

3.5.1.2 Extração e pré-concentração dos organofosforados, ATZ, DIA e DEA, paraquat e 2,4 D por SPE

O método de extração e pré concentração empregado foi o de extração em fase sólida (SPE), adaptado de DELLA FLORA e colaboradores (2019). A primeira parte consiste no preparo e condicionamento do cartucho, acoplado ao sistema *Manifold*, com a percolação de 5 mL de metanol, seguido pelo mesmo volume de água ultra pura. Na segunda etapa 250 mL da amostra foi percolada no cartucho, a um fluxo de 2 mL min⁻¹. Na sequência, realizou-se a completa secagem do cartucho a vácuo. A eluição do analito foi realizada com 10,0 mL de metanol e dividida em duas alíquotas (pipetando metade e acondicionando em um tubo e a outra metade em outro tubo de vidro), um tubo foi destinado para a análise de ATZ, DIA, DEA, organofosforados e Paraquat, por CG/MS e outro para a análise de 2,4 D no HPLC. Ambos os tubos foram pra secagem do solvente em bloco aquecido a 40° C, com fluxo mínimo de gás nitrogênio.

3.5.1.3 Análise cromatográfica de organofosforados, ATZ, DIA e DEA e paraquat

Um dos tubos, que saiu do bloco de secagem foi ressuspendido com 300 μ L de diclorometano, com posterior agitação durante 30 s em agitador tipo vortex, transferindo esse conteúdo para um *insert vial*, colocado dentro de um vial. E posterior análise em um

sistema cromatográfico TRACE 1300 *Gas Chromatograph* (ThermoScientific), com amostrador automático TriPlus RSH (ThermoScientific) acoplado a detector de massas do tipo quadrupolo ISQ *Single Quadrupole MS* (ThermoScientific), contendo no sistema de separação a coluna cromatográfica TR-5MS (0,25 μm ; 300 x 0,25 mm). As condições do equipamento foram configuradas de forma que 2 μL da amostra fosse injetada em modo *splitless*, a uma temperatura de injeção de 250° C. O gás de arraste foi mantido em fluxo de 1 mL min⁻¹, e foi utilizada uma rampa de aquecimento do forno para melhor separação dos analitos. A rampa iniciou com 50° C, permanecendo por 1 min, houve um aumento de 25° C min⁻¹ até chegar em 180° C e em seguida outra elevação na temperatura de 3° C min⁻¹ até chegar em 280° C e permaneceu por 2 min, finalizando a análise. As temperaturas de linha de transferência e de fonte de ionização respectivamente foram 250° C e 300° C.

Os *analitos* foram identificados e quantificados empregando-se o monitoramento seletivo de íons (SIM) e os íons monitorados, assim como o tempo de retenção para cada analito estão descritos na **Tabela 7**.

Tabela 7. Tempo de retenção e íons monitorados na análise multirresíduos em GC/MS

Analitos	Tempo de Retenção(min)	Íons Monitorados
DIA	13'65"	173
DEA	14'10"	172
ATZ	15'96"	200
Paraquat	17'90"	127-137-185
Diazinon	18'92"	152-169-179
Metil Clorpirifos	19'68"	79-196
Metil Paration Pestanal	20'35"	109-125
Metil Pirimifós	21'98"	164-290
Malation Pestanal	23'15"	93-125-127

Fonte: Da autora, 2020.

As soluções padrões foram preparadas individualmente pela dissolução de 10,0 mg do padrão analítico de referência em acetonitrila em balão volumétrico de 10,0 mL, exceto para o paraquat que foi solubilizado em 10,0 mL de uma solução água ultra pura: acetonitrila (1:1). A concentração final de cada analito foi de 1,0 g L⁻¹, e essas soluções foram mantidas em temperatura de -20,0° C, sendo utilizadas no período de 30 dias.

A partir das soluções padrão descritas acima, foram preparadas as soluções intermediárias na concentração de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, DIA, DEA e os organofosforados, e na concentração de 10.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o paraquat. As soluções de trabalho utilizadas para a construção dos sete pontos da curva analítica (ST1 a ST7) foram preparadas pipetando-se os volumes descritos na **Tabela 8**, em um balão volumétrico de 250 mL, sendo o volume completado com água ultra pura, para proceder a análise do mesmo modo que

as amostras reais. Estas soluções de trabalho foram preparadas conforme descrito acima em triplicata (Apêndice D).

Tabela 8. Soluções de Trabalho preparadas para análise de ATZ, DIA, DEA, organofosforados e paraquat

Ponto da curva	Organofosforados, ATZ, DIA e DEA		Paraquat	
	Volume usado da solução intermediária(μL)	Concentração (μg L ⁻¹)	Volume usado da solução intermediária(μL)	Concentração (μg L ⁻¹)
ST 1	50	0,2	100	4,0
ST 2	125	0,5	125	5,0
ST 3	200	0,8	150	6,0
ST 4	300	1,2	175	7,0
ST 5	375	1,5	200	8,0
ST 6	450	1,8	225	9,0
ST 7	500	2,0	250	10,0

Fonte: Da autora, 2020.

3.5.1.4 Análise do 2,4 D

A solução padrão de 2,4 D foi preparada pesando-se 10,0 mg, e solubilizando o analito em acetonitrila em um balão volumétrico de 10,0 mL. A concentração final do analito foi de 1,0 g L⁻¹, essas soluções foram mantidas em temperatura de -20,0° C, sendo utilizadas no período de 30 dias.

Preparou-se a solução intermediária de 2,4 D na concentração de 0,01 g L⁻¹ a partir da solução padrão. A curva analítica foi preparada a partir da diluição da solução intermediária, sendo pipetados os volumes de 2,5; 12,5; 25,0; 50,0; 125,0 e 250,0 μL para um balão de 250 mL aferido com água ultrapura, perfazendo as concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 μg L⁻¹, para o 2,4 D.

Para as amostras, os tubos retirados do bloco de secagem destinados a análise de 2,4 D, descrito anteriormente no item 3.5.1.2, foram ressuspensos com 300 μL de água ultrapura, com posterior agitação durante 30 s em agitador tipo vórtex, e transferência do conteúdo do tubo para um *insert vial*, inserido dentro de um vial. A análise tanto da curva de calibração como das amostras foram realizadas em HPLC com sistema de bomba de dois pistões (LGP-3400SD), degaseificador e auto-injetor (WSP-3000), acoplado ao detector de arranjo de diodos (DAD-3000), sendo monitorado o comprimento de onda de 230 nm. A coluna utilizada foi a de fase reversa Ace 5 (C18; 5,0 μm; 250 x 4,6 mm) em uma temperatura de 25° C. E o volume de injeção da amostra foi de 20 μL.

A condição de eluição utilizada foi fluxo de 1,2 mL min⁻¹ e um gradiente (Apêndice E) de acetonitrila e água ultrapura acidificada com ácido fosfórico na concentração de 0,01% (MACEDO NETO *et al.*, 2012)

3.5.2 Qualidade analítica e tratamento das curvas de calibração dos agrotóxicos

Na busca do compromisso de obter qualidade analítica, utilizando-se ferramentas que de maneira mais prática e segura possam cercar a qualidade do estudo. As curvas de calibração foram tratadas usando a planilha de validação, desenvolvida por Ribeiro e colaboradores, 2008. Com esta planilha pode-se obter a equação da reta, coeficiente de correlação linear (R^2), resíduos, LD, LQ e desvio padrão relativo (DPR%) para cada analito.

3.5.3 Análise de cátions e ânions

A análise de íons, tanto as curvas de calibração e amostras seguiram o método padrão 300.1 da USEPA (USEPA, 1997). Com o auxílio de uma seringa de 20 mL, 10 mL de cada amostra foram filtradas com um filtro PTFE de 0,45 μ m hidrofílico e inseridas em um vial próprio para cromatógrafo de íons e encaminhados para a análise.

3.5.3.1 Preparo da curva de calibração para análise de cátions

Foram preparados seis pontos da curva analítica. O primeiro nível a ser preparado foi o de maior concentração (P6), utilizando um balão volumétrico de 50,0 mL, pipetando o volume do padrão multi cátion conforme a **Tabela 9**. Os demais pontos foram preparados em balão de 10,0 mL, através de diluição do P6, conforme volume descrito na **Tabela 9**. A solução utilizada para diluição de todos os níveis da curva foi a fase móvel (Ácido Nítrico/Ácido Dipicolínico 20%).

Tabela 9. Volumes pipetados do padrão de cátions para preparo das soluções da curva analítica dos cátions

Ponto	Volume do Padrão de cátions a ser pipetado(μ L)	Concentrações finais dos cátions na curva analítica (mg L ⁻¹)					
		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
P1	50	0,005	0,020	0,040	0,020	0,010	0,020
P2	250	0,025	0,100	0,200	0,100	0,500	0,100
P3	500	0,050	0,200	0,400	0,200	1,000	0,200
P4*	5000	0,500	2,000	4,000	2,000	10,000	2,000

P5	7500	0,750	3,000	6,000	3,000	15,000	3,000
P6*	1000	1,00	4,000	8,000	4,000	20,000	4,000

* primeiro ponto a ser preparado.

Fonte: Da autora, 2020.

A curva de cátions após preparada em triplicata foi encaminhada para análise em cromatografia de íons (Modelo 930 compact IC flex e 919 IC autosampler plus), fabricado pela Metrohm. As condições do equipamento foram: coluna Metrosep C4 (100 mm× 4,0 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de tamanho de partícula) com proteção de coluna da Metrosep, empregando como fase móvel 1,7 mmol L⁻¹ de ácido nítrico e 0,7 mmol L⁻¹ de ácido dipicolínico. O fluxo utilizado para a fase móvel foi de 1,8 mL min⁻¹ e tempo total de análise de 15 min. O detector utilizado foi de Condutividade IC, com uma temperatura de forno configurada em 50° C e a pressão de 7,55 MPa.

3.5.3.2 Preparo da curva de calibração para análise de ânions

Primeiramente preparou-se uma solução de nitrito (NO₂⁻) a uma concentração de 10 mg L⁻¹. Para fazer esta solução foi pipetado 1,0 mL do padrão estoque de nitrito a 1000 mg L⁻¹ e adicionado em um balão volumétrico de 10,0 mL, completando o volume do balão até o menisco com água ultra pura.

Foram preparados onze pontos da curva analítica. O primeiro nível a ser preparado foi o ponto (P6), utilizando um balão volumétrico de 10,0 mL, pipetando os volumes do padrão multi ânions e da solução de nitrito de 10 mg L⁻¹ conforme a **Quadro 5**. Os demais pontos também foram preparados em balão de 10,0 mL, através de diluições conforme orientações descritas no **Quadro 5**.

Quadro 5. Volumes pipetados das soluções padrão de ânions para o preparo das soluções da curva analítica dos ânions

Ponto	Concentração final dos ânions na curva (mg L ⁻¹) ¹	Volume da solução a ser pipetado	Soluções utilizadas para o preparo
P1	0,001	100 µL do Ponto 6 – P6	Preparados a partir do P6
P2	0,005	500 µL do Ponto 6 – P6	
P3	0,01	10 µl do Padrão ânions e 10 µl da solução de NO ₂ ⁻	Pontos preparados a partir do Padrão de ânions a 10 mg L ⁻¹ e solução de NO ₂ ⁻ a 10 mg L ⁻¹
P4	0,02	20 µl do Padrão ânions e 20 µl da solução de NO ₂ ⁻	
P5	0,05	50 µl do Padrão ânions e 50 µl da solução de NO ₂ ⁻	
P6	0,1	100 µl do Padrão ânions e 100 µl da solução de NO ₂ ⁻	
P7	0,5	500 µl do Padrão ânions e 500 µl da solução de NO ₂ ⁻	
P8	1,0	1000 µl do Padrão ânions e 1000 µl da solução de NO ₂ ⁻	
P9	2,0	2000 µl do Padrão ânions e 2000 µl da solução de NO ₂ ⁻	
P10	4,0	4,0 mL do padrão de ânions e 40 µl do padrão de NO ₂ ⁻ 1000 mg L ⁻¹	Pontos preparados a partir dos padrões analíticos
P11	6,0	6,0 mL do padrão de ânions e 60 µl do padrão de NO ₂ ⁻ 1000 mg L ⁻¹	

Fonte: Da autora, 2020.

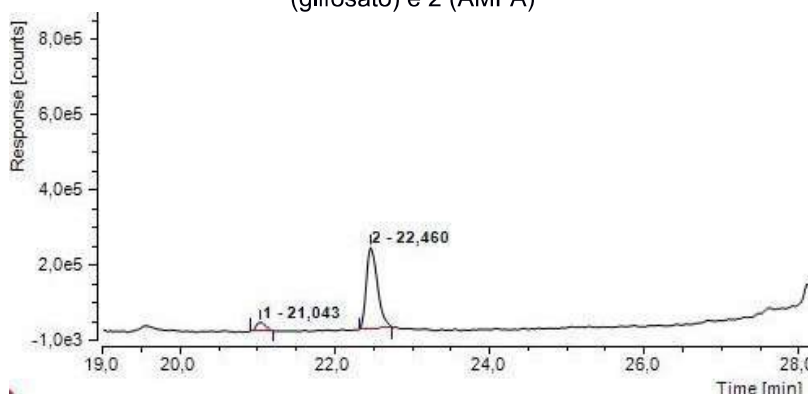
A curva de ânions após preparada em triplicata foi encaminhada para análise em cromatografia de íons (Modelo 930 compact IC flex e 919 IC autosampler plus), fabricado pela Metrohm. As condições do equipamento foram: uma coluna Supp 7, Metrosep A (150 mm x 4,0 mm de diâmetro interno; 0,25 µm de tamanho de partícula) com proteção de coluna da Metrosep. O gradiente de fase móvel consiste no solvente A (1,0 mmol L⁻¹ de carbonato de sódio e 15 mmol L⁻¹ de hidróxido de s) e no solvente B (15 mmol L⁻¹ de carbonato de sódio). O fluxo utilizado para a fase móvel foi de 0,8 mL min⁻¹ e tempo total de análise de 42 min. O detector utilizado foi de Condutividade IC, com uma temperatura de forno configurada em 50° C e a pressão de 15 MPa.

4. RESULTADOS

4.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS

Como mencionado, o método de quantificação do Glifosato e AMPA já foi validado no laboratório. Nas condições de análise o glifosato apresentou tempo de retenção de 21,04 min e o AMPA apresentou em 22,46 min (Figura 8).

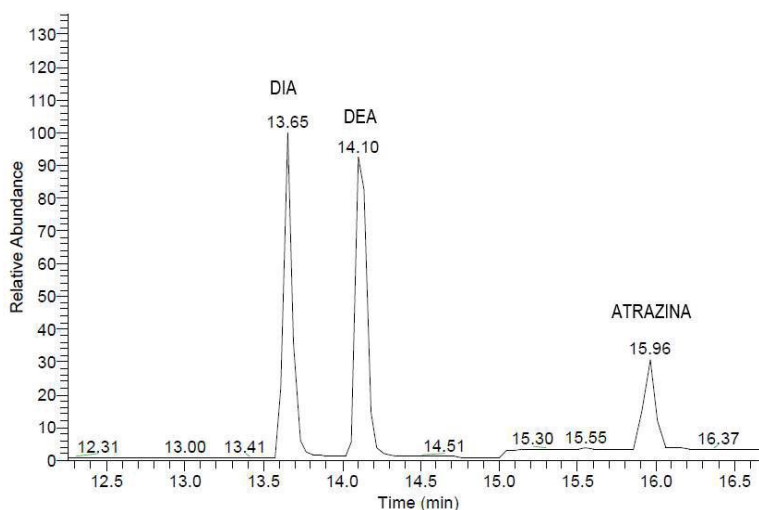
Figura 8. Fragmentos de cromatograma de uma solução controle com os tempos de retenção do pico 1 (glifosato) e 2 (AMPA)



Fonte: da autora, 2020.

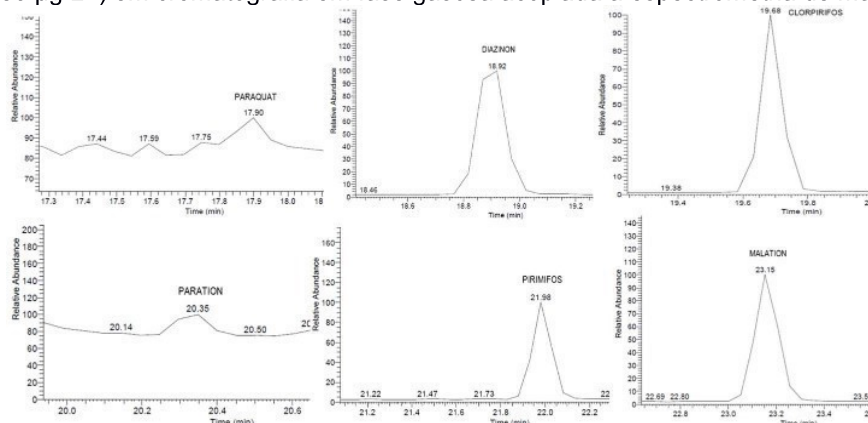
Na Figura 9 são apresentados os picos dos analitos ATZ, DIA e DEA, e na Figura 10 o cromatograma dos picos dos organofosforados e paraquat obtidos seguindo as mesmas condições de equipamento usadas para as amostras.

Figura 9. Fragmentos de cromatograma multirresíduos de uma solução controle de DIA, DEA e ATZ ($1250 \mu\text{g L}^{-1}$) em cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)



Fonte: da autora, 2020.

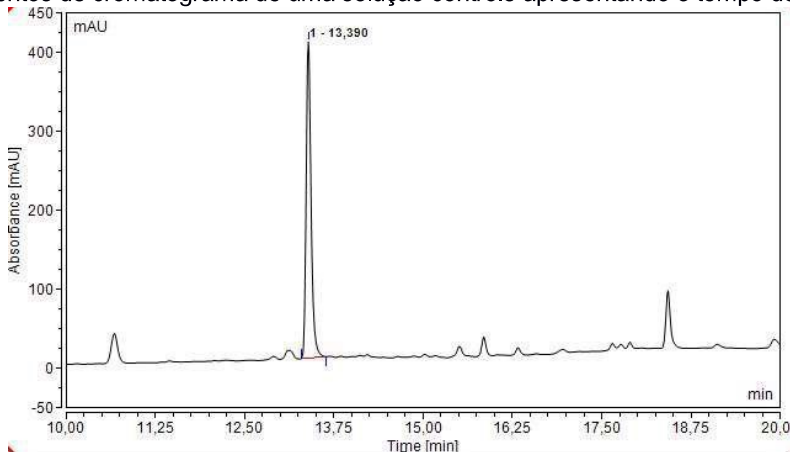
Figura 10. Fragmentos de cromatograma multirresíduos de uma solução controle de organofosforados e paraquat ($1250 \mu\text{g L}^{-1}$) em cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)



Fonte: da autora, 2020.

O analito 2,4 D apresentou tempo de retenção equivalente a 13,39 min, conforme a **Figura 11**.

Figura 11. Fragmentos de cromatograma de uma solução controle apresentando o tempo de retenção do 2,4 D



Fonte: da autora, 2020.

Com os tempos de retenção confirmados para cada analito preparou-se as curvas analíticas, em triplicata, em água ultra pura nas faixas de trabalho que contemplaram os valores de limite de quantificação das metodologias, para posterior quantificação das amostras. No Apêndice F encontram-se os gráficos das curvas analíticas obtidas para cada analito que foram preparados utilizando os padrões analíticos de referência. A **Tabela 10** apresenta os parâmetros das curvas analíticas para os 12 analitos avaliados.

Tabela 10. Parâmetros analíticos para as análises cromatográficas dos agrotóxicos

Analito	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Nº de pontos*	Equação da Reta	R ²	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
ATZ	0,5-2,0	6	$y = 3\text{E}+06x - 232295$	0,9531	0,59	0,89
DIA	0,2-1,5	5	$y = 1\text{E}+07x - 1\text{E}+06$	0,9877	0,27	0,40
DEA	0,2-1,8	6	$y = 1\text{E}+07x - 924774$	0,9939	0,21	0,32
Paraquat	4,0-8,0	5	$y = 114114x - 326752$	0,9584	1,88	2,65
Diazinon	0,2-1,8	6	$y = 1\text{E}+07x - 2\text{E}+06$	0,9722	0,45	0,69
Clorpirifos	0,2-2,0	6	$y = 2\text{E}+07x - 1\text{E}+06$	0,9946	0,23	0,35
Paration	0,2-1,5	5	$y = 2\text{E}+06x + 3\text{E}+06$	0,9007	0,76	1,37
Pirimifós	0,2-1,8	6	$y = 1\text{E}+07x - 2\text{E}+06$	0,9769	0,42	0,63
Malation	0,2-1,8	6	$y = 2\text{E}+07x - 2\text{E}+06$	0,9810	0,38	0,57
Glifosato	0,25-45,00	5	$y = 78,669x + 118,09$	0,9680	14,63	21,63
AMPA	0,25-45,00	5	$y = 791,8x + 557,6$	0,9987	2,92	4,29
2,4 D	0,10-10,00	6	$y = 3,1619x + 0,2804$	0,9988	0,76	1,19

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação. *Número de pontos usados na construção da curva analítica.

Fonte: Da autora, 2020.

Na **Tabela 10**, na coluna de número de pontos, alguns analitos possuem 5 ou 6 pois na rotina analítica, para análises de poluentes encontrados em concentrações baixas, é comum realizar curvas analíticas com até 7 pontos de concentração ou mais (e utilizar no mínimo 5), para possibilitar uma possível exclusão de uma ou duas faixas de concentração para melhorar a linearidade na equação da reta. Nesse caso, alguns analitos se excluiu um e em outros 2 pontos.

4.2 AGROTÓXICOS NAS AMOSTRAS E RESUMO GERAL DOS RESULTADOS

A **Tabela 11** apresenta os resultados dos agrotóxicos monitorados, detectados e quantificados na água de consumo de Missal do período de março de 2019 a fevereiro de 2020, divididos em 12 coletas.

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Clorpirifos	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	9,43±0,15	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P02	< LQ	nd	nd	42,71^{4,5}±1,76	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P03	nd	nd	< LQ	41,00^{4,5}±4,05	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P04	nd	nd	< LQ	20,67⁴±0,31	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P05	nd	nd	< LQ	18,34⁴±0,47	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P06	< LQ	nd	< LQ	21,37⁴±1,16	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	< LQ
P07	nd	nd	< LQ	93,21^{4,5}±3,19	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	< LQ
P08	nd	nd	< LQ	89,45^{4,5}±7,45	nd	nd	2,34±0,54	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ
P09	nd	nd	< LQ	40,94^{4,5}±2,59	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P10	nd	nd	< LQ	21,06⁴±1,01	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	< LQ

Coleta 4 (25/06/19)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Clorpirifos	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	< LQ	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	< LQ
P03	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	< LQ
P04	nd	nd	< LQ	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	< LQ
P05	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ	nd	nd	< LQ
P06	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ	nd	nd	< LQ
P07	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	nd	< LQ
P08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	< LQ
P09	nd	nd	nd	6,00±0,44	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	< LQ
P10	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	< LQ

Coleta 5 (30/07/19)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Clorpirifos	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	< LQ	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	< LQ
P02	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	< LQ
P03	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	33,11³±0,36	< LQ
P04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	27,93³±0,30	< LQ
P05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ

P06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	18,20 ^{±0,00}	< LQ
P07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ
P08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	8,66 ^{±0,90}	< LQ
P09	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ
P10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	4,69 ^{±0,16}	< LQ

Coleta 6 (27/08/19)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Clorpirifós	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	7,65±0,80	nd	nd	< LQ	< LQ	nd	nd	nd	< LQ
P02	nd	nd	nd	7,56±0,99	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P03	nd	nd	< LQ	9,88±0,39	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P04	nd	nd	< LQ	5,28±0,35	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P05	nd	nd	nd	5,79±1,06	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	< LQ
P06	nd	nd	< LQ	7,78±0,18	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P07	nd	nd	nd	7,10±0,10	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	< LQ
P08	< LQ	nd	nd	10,69 ^{±0,20}	nd	nd	1,77±0,05	nd	nd	< LQ	nd	< LQ
P09	< LQ	nd	< LQ	25,07 ^{±0,04}	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	< LQ
P10	nd	nd	< LQ	35,21 ^{±0,32}	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ

Coleta 7 (23/09/19)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Clorpirifós	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	24,08 ^{±1,23}	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ
P02	nd	nd	nd	16,06 ^{±0,26}	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ
P03	nd	nd	nd	19,93 ^{±0,51}	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	6,12 ^{±0,19}	< LQ
P04	nd	nd	< LQ	15,73 ^{±0,74}	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P05	nd	nd	nd	74,53 ^{±2,69}	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P06	< LQ	nd	< LQ	55,70 ^{±1,87}	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	11,42 ^{±0,35}	< LQ
P07	< LQ	nd	nd	8,09±0,43	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	36,32 ^{±4,02}	10,04 ^{±0,15}	< LQ
P08	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P09	nd	nd	nd	5,40±0,47	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	29,66 ^{±3,81}	40,68 ^{±1,92}	< LQ
P10	< LQ	nd	< LQ	14,78 ^{±1,31}	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	72,70 ^{±0,30}	7,36 ^{±0,29}	< LQ

Coleta 8 (29/10/19)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Glupirifós	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P02	< LQ	nd	nd	39,91^{4,5}±4,73	< LQ	nd	1,62±0,26	nd	< LQ	24,18³±0,06	21,08³±1,87	< LQ
P03	nd	nd	nd	27,21⁴±1,77	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	42,58³±0,95	< LQ
P04	nd	nd	< LQ	6,10±0,35	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P05	nd	nd	nd	5,82±0,26	nd	< LQ	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P06	nd	nd	nd	6,44±0,26	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P07	nd	nd	nd	8,58±0,48	nd	< LQ	< LQ	nd	< LQ	nd	6,50³±0,60	< LQ
P08	nd	nd	nd	7,87±0,23	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	43,05³±3,38	20,57³±0,25	< LQ
P09	nd	nd	< LQ	5,59±0,21	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P10	< LQ	nd	< LQ	10,63⁴±0,85	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Coleta 9 (26/11/19)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Glupirifós	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	17,77⁴±0,60	nd	nd	4,23±0,33	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P02	nd	nd	nd	13,18⁴±0,38	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P03	nd	nd	nd	23,60⁴±0,59	nd	nd	3,58±0,10	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P04	nd	nd	nd	34,76^{4,5}±2,46	nd	nd	3,52±0,27	nd	< LQ	< LQ	11,65³±0,79	< LQ
P05	nd	nd	nd	10,79⁴±0,52	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P06	nd	nd	nd	20,67⁴±0,48	nd	nd	1,76±0,19	nd	< LQ	nd	7,55³±0,28	< LQ
P07	nd	nd	nd	25,15⁴±1,99	nd	nd	2,00±0,47	nd	< LQ	nd	72,05³±0,06	< LQ
P08	nd	nd	nd	6,30±0,20	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	21,46³±1,08	< LQ
P09	nd	nd	nd	5,68±0,21	nd	nd	1,50±0,27	nd	< LQ	nd	23,43³±1,06	< LQ
P10	nd	nd	nd	71,91^{4,5}±9,95	nd	nd	2,92±0,86	nd	< LQ	< LQ	9,03³±0,04	< LQ

Coleta 10 (17/12/19)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Glupirifós	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	6,51±0,19	nd	nd	2,17±0,33	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P02	nd	nd	nd	6,27±0,22	nd	nd	2,95±0,16	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P03	nd	nd	nd	5,69±0,34	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	nd	< LQ
P04	nd	nd	nd	5,29±0,29	nd	nd	1,60±0,05	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ
P05	nd	nd	nd	6,60±0,31	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ

P06	nd	nd	nd	6,05±0,48	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P07	nd	nd	nd	5,40±0,16	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P08	nd	nd	nd	7,97±0,40	< LQ	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P09	nd	nd	nd	6,51±0,44	< LQ	nd	1,94±0,49	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P10	nd	nd	nd	60,37^{4,5}±9,81	< LQ	nd	71,02¹±10,69	2,08±0,32	< LQ	< LQ	6,27³±0,62	< LQ

Coleta 11 (17/01/20)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Clorpirifos	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	7,29±0,51	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	79,69³±6,06	< LQ	< LQ
P02	nd	nd	nd	6,31±0,21	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P03	nd	nd	nd	9,15±1,04	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	38,40³±10,49	< LQ	< LQ
P04	nd	nd	nd	8,91±0,34	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	8,59³±0,19	< LQ
P05	nd	nd	nd	10,77⁴±0,72	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P06	nd	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ
P07	nd	nd	nd	5,43±0,34	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P08	nd	nd	nd	6,77±0,28	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P09	nd	nd	nd	7,13±0,08	nd	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ
P10	< LQ	nd	< LQ	30,73^{4,5}±1,78	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Coleta 12 (20/02/20)

Pontos de Coleta	Atz	Dia	Dea	Paraquat	Diazinon	Clorpirifos	Paration	Pirimifós	Malation	Glifosato	Ampa	2,4 D
P01	nd	nd	nd	4,50±0,31	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P02	nd	nd	nd	5,57±0,11	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	10,07³±0,22	< LQ
P03	nd	nd	nd	7,61±1,27	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P04	nd	nd	nd	6,99±0,63	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P05	nd	nd	nd	13,53⁴±0,55	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P06	nd	nd	nd	10,06⁴±0,34	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	nd	6,29³±0,28	< LQ
P07	nd	nd	nd	6,26±0,18	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	5,51³±0,15	< LQ
P08	nd	nd	nd	6,31±0,17	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P09	nd	nd	nd	8,40±0,52	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	11,12³±0,84	< LQ
P10	nd	nd	< LQ	22,67⁴±0,61	nd	nd	< LQ	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Fonte: Da autora, 2020.

*Valores com número sobrescrito e em negrito indicam concentração acima das leis correspondentes: ¹Portaria N°5/2017 do MS / ²CONAMA 396/2008/ ³União Europeia / ⁴Canadá / ⁵WHO em IUPAC 2003.
 **nd: amostras que não foi detectado; < LQ: valores menores que o LQ.

Foram analisadas um total de 120 amostras, perfazendo 10 pontos de análise, em um período de 12 meses. A **Tabela 12** facilitou a visualização de uma forma geral os resultados referentes à frequência que os agrotóxicos em estudo foram encontrados abaixo do limite de quantificação (LQ), acima do LQ, bem como, os valores mínimos encontrados e máximos para cada analito.

Tabela 12. Resumo da ocorrência dos agrotóxicos nas amostras de água de consumo de Missal (n = 120)

Pesticida	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	n < LQ	n > LQ	nd	Min / ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Max / ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Atrazina	0,89	13	0	107	< LQ	< LQ
DIA	0,40	9	0	111	< LQ	< LQ
DEA	0,32	24	0	96	< LQ	< LQ
Paraquat	2,65	19	89	12	4,50	93,21
Diazinon	0,69	9	0	111	< LQ	< LQ
Clorpirifos	0,35	3	0	117	< LQ	< LQ
Paration	1,37	104	16	0	1,50	71,02
Pirimifós	0,63	10	1	109	2,08	2,08
Malation	0,57	78	0	42	< LQ	< LQ
Glifosato	21,63	47	17	56	< LQ	221,92
AMPA	4,29	55	37	28	< LQ	258,72
2,4 D	1,19	103	17	0	< LQ	< LQ

n<LQ: número de amostras detectadas abaixo do LQ (não incluídas as amostras com concentrações abaixo do LD); n>LQ: número de amostras detectadas acima do LQ; nd: número de amostras que não foi detectado; Min/Max: valores mínimo e máximo quantificados.

Fonte: Da autora, 2020.

Os agrotóxicos que foram detectados com maior frequência foram o paraquat e paration. Nenhuma amostra de água subterrânea (pontos P1 até P9) analisada apresentou concentração acima da Legislação Brasileira (Brasil, 2017; Brasil, 2008). Apenas o paration no ponto P10 (água superficial), no mês de dezembro ficou acima do VMP pela portaria N°5 de 2017 do MS.

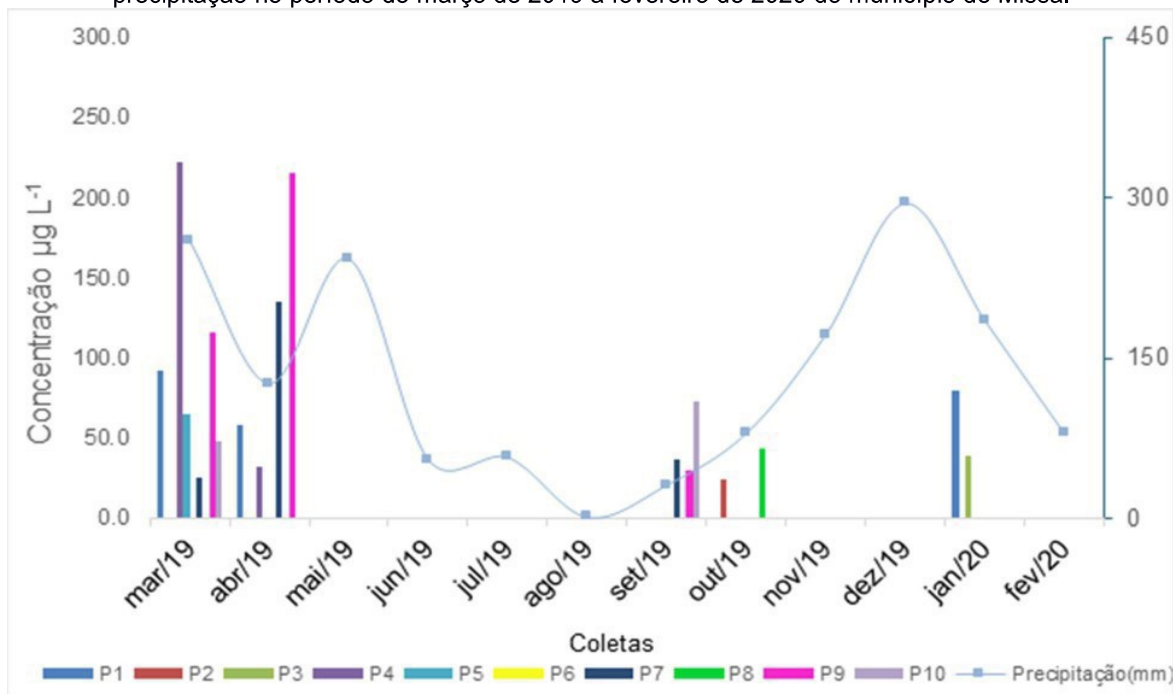
Dos pontos coletados, detectou-se a maior ocorrência de agrotóxicos no P10 no mês de dezembro, em que foram quantificados os agrotóxicos paraquat ($60,37 \mu\text{g L}^{-1}$), paration ($71,02 \mu\text{g L}^{-1}$), pirimifós ($2,08 \mu\text{g L}^{-1}$) e AMPA ($6,27 \mu\text{g L}^{-1}$). Este ponto é o único ponto coletado de água superficial, e no seu entorno há predominância de agricultura.

4.3 GLIFOSATO E AMPA

O glifosato foi encontrado em 53,33% das amostras, sendo que em 17 amostras apresentou valores quantificáveis e valores acima do valor máximo permitido pela legislação Europeia (EU, 2016), variando de 24,18 a $221,92 \mu\text{g L}^{-1}$. Em 47 amostras o glifosato estava abaixo do LQ do método ($21,63 \mu\text{g L}^{-1}$). As aplicações para esse pesticida no calendário da cooperativa de Missal são em janeiro, fevereiro, março, agosto e outubro. Na **Figura**

12 observa-se a presença desse analito em mais pontos de coleta nos meses de março e abril. Em setembro, outubro e janeiro o glifosato foi encontrado com valores acima do LQ. Para o mês de setembro, os pontos em que o glifosato foi quantificado foram P7, P9 e P10, já em outubro foram os pontos P2 e P8, e em janeiro os pontos que tiveram valores acima do LQ foram P1 e P3.

Figura 12. Concentração do glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal

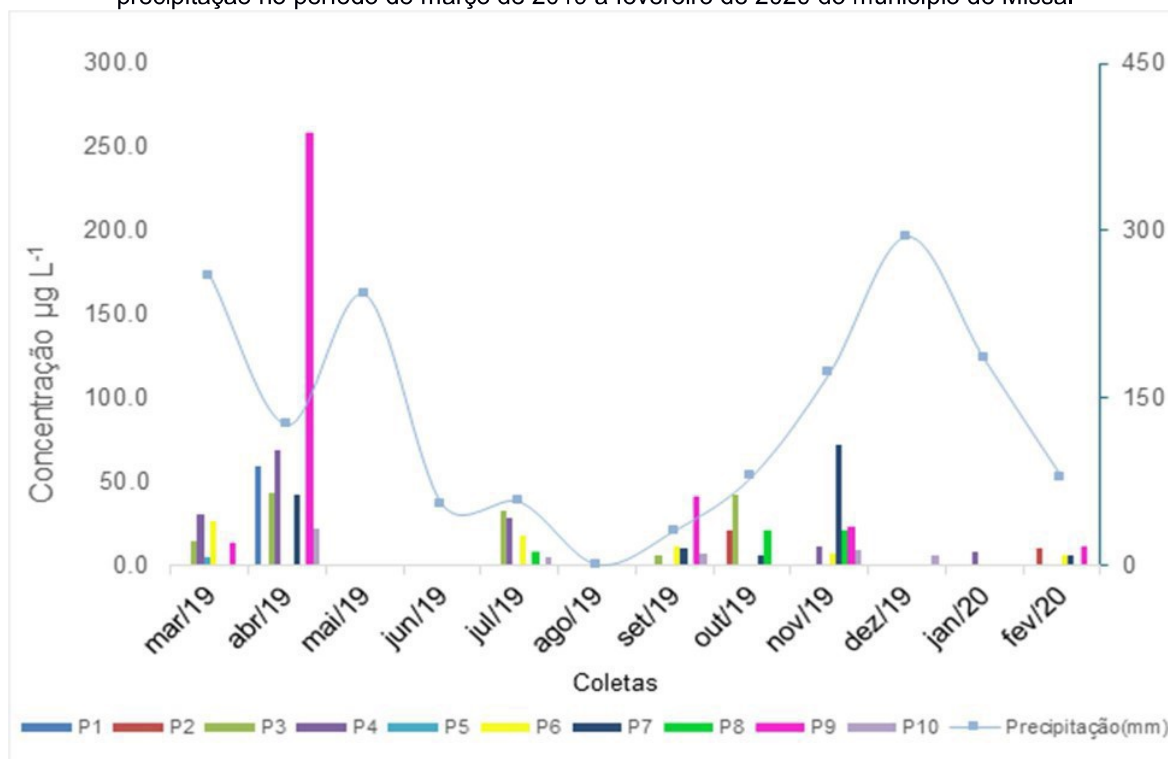


Fonte: da autora, 2020.

Na variação espacial as análises demonstraram maiores frequência do glifosato nos pontos P7, P9 e P10 e níveis de concentração mais elevados no P1, P4, P7 e P9.

Em 76,67% das amostras o metabólito AMPA foi detectado, e em 37 amostras os valores encontrados foram superiores ao LQ e ao valor máximo permitido pela legislação Europeia (EU, 2016). Analisando a **Figura 13**, os meses de abril e novembro apresentaram uma maior ocorrência de pontos com valores quantificados. Em nosso levantamento em abril de 2019, na coleta 2, foram encontrados para glifosato e AMPA respectivamente, os valores 214,97 e 258,72 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esses valores somados representam 473,69 $\mu\text{g L}^{-1}$, resultando quase no valor máximo permitido pela portaria brasileira (Nº 5 de 2017 do MS) de consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde (BRASIL, 2017).

Figura 13. Concentração do AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal



Fonte: da autora, 2020.

Segundo resultados de um estudo em áreas agrícolas, a precipitação precisa ser considerada com relação a presença de glifosato e AMPA em ambientes de nível superficial devido à solubilidade destes compostos (ALONSO *et al*, 2018).

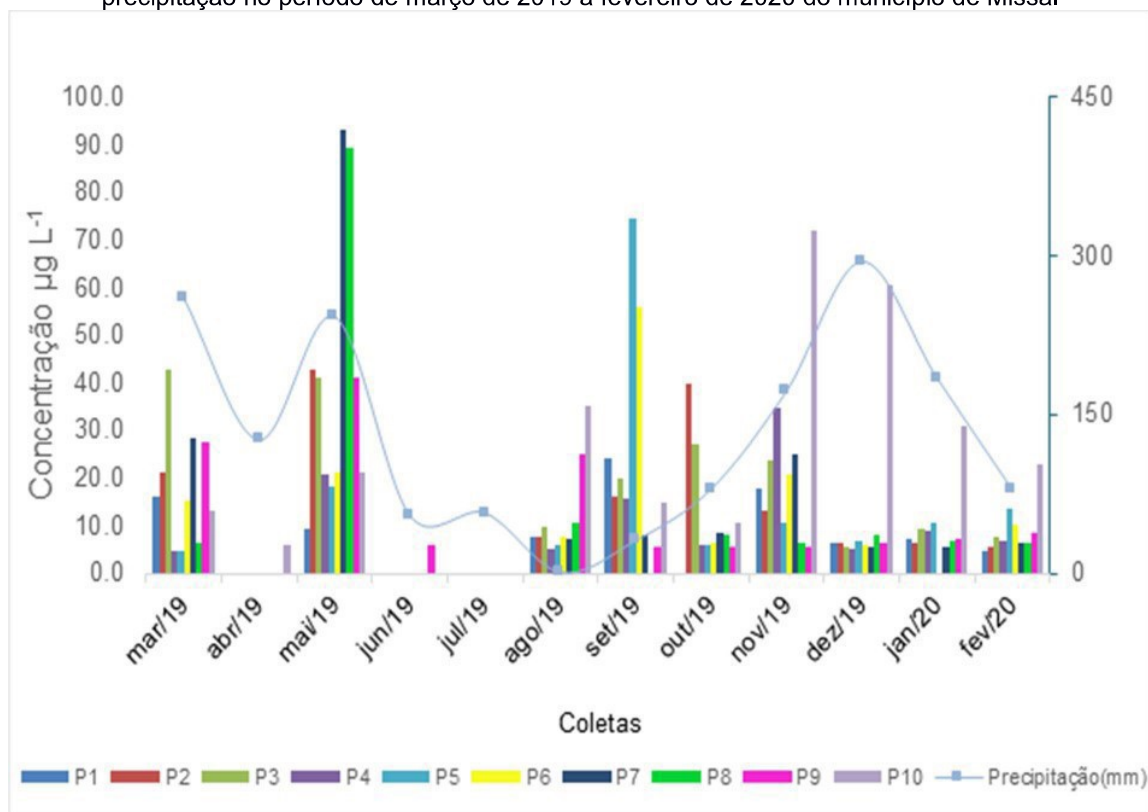
4.4 ATZ, DIA e DEA

Os analitos ATZ, DIA e DEA foram detectados abaixo do limite de quantificação, sendo o DEA o que apresentou a maior ocorrência, estando presente em 19,2% das amostras. O DEA também foi detectado sete vezes no P10 (Rio São Vicente), único ponto coletado de água superficial. A ATZ e seus metabolitos não foram detectados nos meses de novembro e dezembro de 2019 e março de 2020. Por outro lado, o DIA foi detectado em 7,50% das amostras, exclusivamente no mês de abril, não sendo detectado em outros meses. No município de Missal a aplicação de ATZ é realizada nos meses de janeiro, fevereiro e março, durante o período de plantio do milho.

4.5 PARAQUAT

O paraquat foi quantificado em 74,17% das amostras, não sendo detectado apenas em 12 das 120 amostras analisadas. A **Figura 14** ilustra a ocorrência desse herbicida, considerando as variabilidades espacial e temporal. Segundo o calendário da cooperativa local de aplicação agrônômica (SYSGEO, 2019), o paraquat é aplicado nos meses de janeiro e agosto. Por outro lado, a presença do herbicida foi observada durante todos os meses, com elevada incidência no mês de maio, o qual coincide com a colheita do milho, e com um mês de grande ocorrência de chuvas. Em seguida, agosto e setembro apresentaram níveis mais elevados deste agrotóxico e na sequência novembro.

Figura 14. Concentração de paraquat ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal



Fonte: da autora, 2020.

4.6 ORGANOFOSFORADOS

Dos 5 organofosforados quantificados, 2 foram mais predominantes, sendo encontrados em 100% (paration) e 65% (malation) das amostras. Os menos abundantemente encontrados foram: diazinon, clorpirifos e pirimifós presentes em 7,50%, 2,50% e 9,17% das amostras, respectivamente. De acordo com o calendário de aplicação do município de

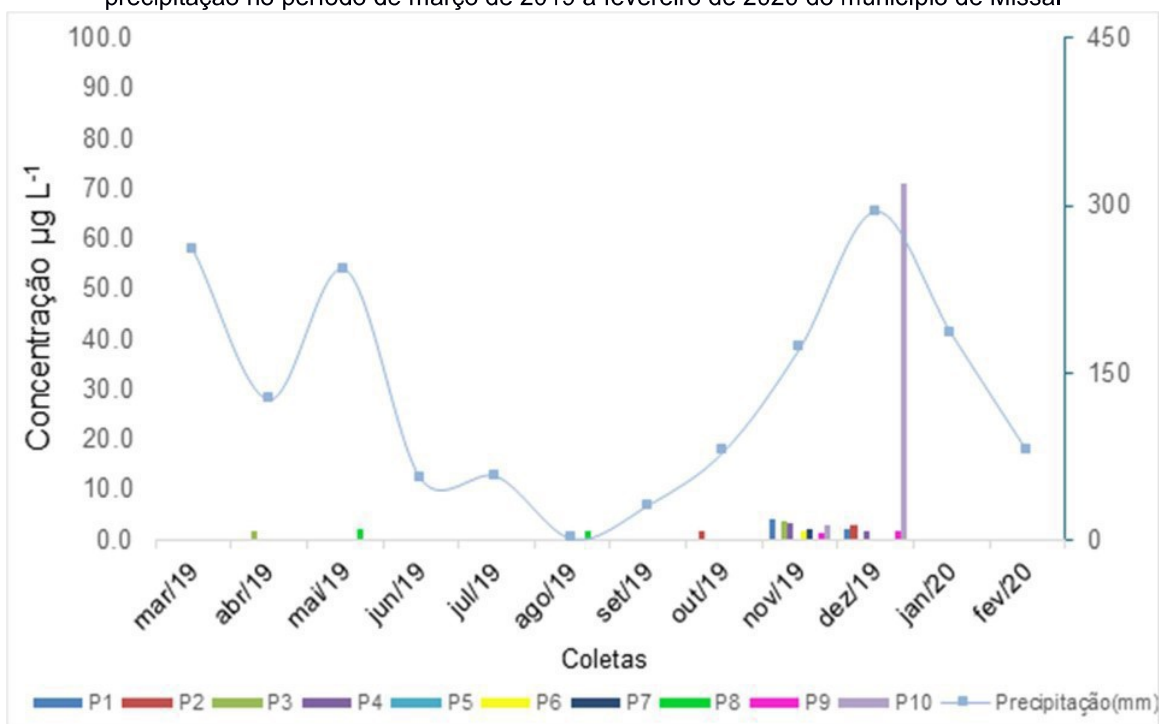
Missal (SYSGEO, 2019), os organofosforados são aplicados durante seis meses seguidos, geralmente de novembro até abril.

O organofosforado diazinon foi detectado em 9 amostras, com valores abaixo do limite de quantificação, nos meses de junho, julho, outubro e dezembro, nos pontos P1, P2, P7, P8, P9 e P10, áreas características com destinação a criação de animais e agricultura.

O clorpirifós foi detectado abaixo do LQ ($0,35 \mu\text{g L}^{-1}$) em 2,5% das amostras, as quais foram P3, P5 e P7, em datas que não coincidem com a aplicação relatada pela Sysgeo (2019).

O paration foi encontrado em todas as amostras deste estudo, sendo quantificado em 16 delas. Na coleta 10 (em 17/12/19) apresentou o seu valor máximo de $71,02 \mu\text{g L}^{-1}$. A Figura 15 ilustra a ocorrência do paration considerando as variabilidades espacial e temporal e observa-se que os meses com maior ocorrência do paration foram novembro e dezembro, coincidindo com períodos de chuva.

Figura 15. Concentração do paration ($\mu\text{g L}^{-1}$) em todos os pontos de coleta nas águas de consumo e precipitação no período de março de 2019 a fevereiro de 2020 do município de Missal



Fonte: da autora, 2020.

A frequência em que o pirimifós foi detectado também foi reduzida, sendo encontrado abaixo do LQ em 10 amostras e acima do LQ ($0,63 \mu\text{g L}^{-1}$) somente em 1 amostra (abaixo do preconizado pela IUPAC/2003). Os meses em que este pesticida esteve presente foram abril, junho, agosto e novembro.

Outro organofosforado, o malation foi detectado em 65% das amostras, porém não foram quantificadas pois seus valores nas amostras foram inferiores ao LQ ($0,57 \mu\text{g L}^{-1}$). Verificando a variabilidade temporal, somente no mês de julho (início do vazão sanitário) esse agrotóxico não foi encontrado em nenhum ponto de amostragem. O malation foi detectado em todos os pontos de coleta deste levantamento nos meses de abril, outubro, novembro, dezembro de 2019 e em fevereiro de 2020.

4.7 AGROTÓXICO 2,4 D

O 2,4 D foi detectado em todas as 120 amostras analisadas, abaixo dos valores do LQ. É um pesticida amplamente usado em locais agrícolas, florestais e industriais e possui baixa solubilidade em água (900 mg L^{-1}). Segundo o Boletim epidemiológico do Ministério da Saúde de 2012 de 2.428 amostras analisadas em todo o Brasil, 20 % apresentaram valores de 2,4 D acima do LQ (VIGIAGUA, 2013).

4.8 ÂNIONS E CÁTIONS

Os dados completos dos íons analisados em todas as coletas estão disponíveis na **Tabela 13**.

A **Tabela 14** fornece um resumo geral da ocorrência dos ânions e cátions nas amostras de água obtidas de poços artesianos e do ponto de água superficial, totalizando 120 amostras analisadas durante os 12 meses de coleta.

Tabela 13. Concentração dos íons monitorados (mg L⁻¹) na água de consumo de Missal nas 12 coletas realizadas

Concentração dos analitos (mg L ⁻¹)													
Coleta 1 (26/03/19)													
Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,07±0,01	1,68±0,01	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	1,26±0,02	0,05±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	0,10±0,0 0	0,88±0,03	0,24±0,00
P02	0,11±0,00	0,50±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	1,83±0,01	0,84±0,00	0,02±0,02	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	0,09±0,0 0	1,01±0,06	0,24±0,03
P03	0,04±0,00	q.a.c.	0,00±0,0 0	0,03³⁺⁴±0,00	q.a.c.	2,08±0,03	0,24±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,84±0,0 1	q.a.c.	q.a.c.
P04	0,09±0,00	5,08±0,06	0,00±0,0 0	0,02³⁺⁴±0,00	q.a.c.	0,33±0,00	0,15±0,03	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,48±0,0 1	q.a.c.	q.a.c.
P05	0,02±0,01	1,75±0,04	0,00±0,0 0	0,00±0,00	1,81±0,01	0,89±0,11	0,16±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,48±0,0 1	9,69±0,01	3,15±0,20
P06	0,03±0,00	0,06±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,60±0,00	0,01±0,00	0,06±0,00	0,00±0,0 0	0,98±0,01	0,00±0,00	0,26±0,0 1	3,09±0,20	1,14±0,03
P07	0,19±0,00	5,22±0,03	0,00±0,0 0	0,01±0,00	q.a.c	0,95±0,01	0,06±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,39±0,0 0	9,35±0,49	3,48±0,12
P08	0,09±0,01	4,20±0,10	0,00±0,0 0	0,05³⁺⁴±0,00	q.a.c.	1,28±0,02	0,07±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,57±0,0 1	18,44±0,11	q.a.c.
P09	0,10±0,01	3,56±0,09	0,00±0,0 0	0,01±0,00	q.a.c.	2,54±0,13	0,09±0,05	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,96±0,0 5	18,22±1,21	q.a.c.
P10	0,08±0,00	4,05±0,08	0,00±0,0 0	0,03³⁺⁴±0,00	q.a.c	3,92±0,35	0,04±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	1,05±0,0 9	9,33±0,06	3,87±0,44
Coleta 2 (24/04/19)													
Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	2,00^{2,3,4,5}±0,40	4,71±1,05	0,00±0,0 0	0,01±0,00	q.a.c	4,09±1,12	0,09±0,01	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	1,07±0,0 4	1,68±0,08	0,45±0,02
P02	0,26±0,04	0,65±0,13	0,00±0,0 0	0,01±0,00	2,40±0,46	1,24±0,39	0,34±0,01	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	0,09±0,0 0	1,05±0,28	0,30±0,08
P03	0,04±0,00	q.a.c	0,00±0,0 0	0,05³⁺⁴±0,00	q.a.c	2,34±0,31	0,11±0,01	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,80±0,0 1	q.a.c.	q.a.c.
P04	0,10±0,00	4,13±0,12	0,00±0,0 0	0,03³⁺⁴±0,00	q.a.c	0,60±0,05	0,16±0,01	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,42±0,0 0	18,85±1,20	q.a.c.
P05	0,09±0,00	1,06±0,01	0,00±0,0 0	0,01±0,00	0,97±0,00	0,15±0,00	0,18±0,03	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,39±0,0 1	9,69±0,16	3,28±0,11

P06	0,04±0,00	0,07±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,57±0,01	0,01±0,00	0,01±0,00	0,00±0,0 0	0,70±0,01	0,00±0,00	0,15±0,0 3	2,56±0,05	0,96±0,12
P07	0,31±0,00	4,71±0,03	0,00±0,0 0	0,02³⁺⁴±0,00	q.a.c	1,00±0,01	0,09±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,61±0,0 1	8,31±0,81	3,18±0,22
P08	0,08±0,01	4,00±0,31	0,00±0,0 0	0,06³⁺⁴±0,00	q.a.c	1,34±0,18	0,10±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	4,72¹⁺³±0,0 2	0,55±0,0 1	19,11±0,67	q.a.c.
P09	0,13±0,04	4,79±1,84	0,00±0,0 0	0,04³⁺⁴±0,00	q.a.c	1,85±0,90	0,28±0,17	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,35±0,0 0	17,53±0,62	q.a.c.
P10	0,08±0,00	4,63±0,04	0,00±0,0 0	0,04³⁺⁴±0,00	q.a.c	3,69±0,00	0,05±0,01	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	1,01±0,0 0	7,52±0,31	3,34±0,28

Coleta 3 (21/05/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,60±0,01	2,36±0,03	0,00±0,0 0	0,01±0,00	q.a.c	1,84±0,36	0,04±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	0,17±0,0 0	0,00±0,00	1,16±0,13
P02	0,14±0,00	0,56±0,01	0,00±0,0 0	0,01±0,00	1,66±0,01	1,19±0,00	0,01±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	0,11±0,0 0	0,00±0,00	0,52±0,11
P03	0,03±0,00	q.a.c	0,00±0,0 0	0,04³⁺⁴±0,00	q.a.c	3,86±1,80	0,20±0,08	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,84±0,0 0	q.a.c.	q.a.c.
P04	0,11±0,02	q.a.c	0,00±0,0 0	0,04³⁺⁴±0,01	q.a.c	1,31±0,05	0,28±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,54±0,0 0	q.a.c.	q.a.c.
P05	0,05±0,01	1,33±0,10	0,00±0,0 0	0,01±0,00	1,90±0,02	0,09±0,00	0,32±0,05	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,46±0,0 0	9,69±0,40	3,26±0,26
P06	0,03±0,00	0,16±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,55±0,00	3,73±1,95	0,05±0,00	0,00±0,0 0	0,91±0,01	0,00±0,00	0,22±0,0 1	2,98±0,20	1,14±0,17
P07	0,26±0,00	4,89±0,02	0,00±0,0 0	0,01±0,00	q.a.c	1,37±0,01	0,11±0,05	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	0,37±0,0 0	8,92±0,74	3,22±0,20
P08	0,08±0,00	4,15±0,01	0,00±0,0 0	0,02³⁺⁴±0,00	q.a.c	q.a.c	0,14±0,03	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,59±0,0 1	q.a.c.	q.a.c.
P09	0,09±0,00	3,32±0,03	0,00±0,0 0	0,01±0,01	q.a.c	1,30±0,01	0,11±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,38±0,0 0	18,64±0,58	q.a.c.
P10	0,07±0,00	4,40±0,07	0,00±0,0 0	0,04³⁺⁴±0,00	8,61±0,15	3,08±1,81	0,04±0,01	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	1,00±0,1 9	9,42±2,96	q.a.c.

Coleta 4 (25/06/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,07±0,01	0,77±0,08	0,00±0,0 0	0,00±0,00	2,79±0,29	0,00±0,00	0,03±0,03	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,05±0,08	0,08±0,0 5	1,59±0,09	0,57±0,05

P02	0,06±0,00	0,17±0,02	0,00±0,0 0	0,01±0,01	0,45±0,04	0,00±0,00	0,05±0,03	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,03±0,01	0,03±0,0 4	0,79±0,61	0,25±0,21
P03	0,01±0,00	3,87±1,54	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,0 0	2,78±1,45	0,05±0,08	0,34±0,1 4	8,66±0,95	q.a.c.
P04	0,05±0,04	2,69±1,55	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c	0,00±0,00	0,04±0,00	0,00±0,0 0	2,13±0,18	0,01±0,02	0,14±0,0 1	8,25±1,66	1,91±0,13
P05	0,05±0,03	0,45±0,24	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,38±0,15	0,00±0,00	0,03±0,01	0,00±0,0 0	1,29±0,14	0,01±0,01	0,13±0,0 2	3,70±0,50	1,07±0,29
P06	0,02±0,01	0,05±0,02	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,16±0,05	0,00±0,00	0,04±0,00	0,00±0,0 0	0,20±0,05	0,03±0,00	0,02±0,0 2	1,13±0,20	0,38±0,12
P07	0,08±0,01	1,09±0,43	0,00±0,0 0	0,00±0,00	1,98±0,66	0,00±0,00	0,05±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,13±0,02	0,12±0,0 6	3,63±0,62	1,49±0,41
P08	0,02±0,01	1,00±0,38	0,00±0,0 0	0,02³⁺⁴±0,01	4,85±1,88	0,00±0,00	0,11±0,01	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,01±0,09	0,66±0,1 5	9,74±4,50	q.a.c.
P09	0,02±0,00	0,72±0,13	0,00±0,0 0	0,01±0,00	2,85±0,46	0,04±0,03	0,00±0,01	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,01±0,09	0,40±0,0 9	12,60±6,91	q.a.c.
P10	0,01±0,01	1,15±0,25	0,00±0,0 0	0,28³⁺⁴±0,25	2,64±0,56	q.a.c	0,06±0,06	0,00±0,0 0	1,41±0,11	0,00±0,00	0,24±0,0 3	2,98±0,48	1,15±0,32

Coleta 5 (30/07/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,23±0,18	1,02±0,62	0,00±0,0 0	0,00±0,00	2,68±0,75	0,03±0,01	0,00±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c.	0,16±0,0 5	3,23±0,19	1,15±0,07
P02	0,08±0,09	0,15±0,20	0,00±0,0 0	0,02³⁺⁴±0,00	0,52±0,17	0,06±0,21	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	q.a.c.	0,14±0,0 2	1,47±0,36	0,47±0,13
P03	0,02±0,02	q.a.c	0,00±0,0 0	0,33³⁺⁴±0,20	q.a.c	1,05±0,61	0,03±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,93±0,3 2	q.a.c.	q.a.c.
P04	0,07±0,05	2,91±1,85	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c	0,14±0,02	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,50±0,1 8	19,57±11,5 1	q.a.c.
P05	0,04±0,02	0,51±0,18	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,37±0,29	1,83±2,32	0,04±0,00	0,00±0,0 0	3,47±2,05	0,00±0,00	0,36±0,2 3	8,70±4,26	2,75±1,62
P06	0,02±0,01	0,10±0,03	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,13±0,13	1,00±0,56	0,01±0,01	0,00±0,0 0	1,51±0,07	0,00±0,00	0,29±0,0 8	4,43±0,18	1,59±0,16
P07	0,11±0,11	3,32±1,73	0,00±0,0 0	0,04³⁺⁴±0,04	4,73±2,03	0,66±0,42	0,01±0,01	0,00±0,0 0	2,70±4,82	q.a.c.	0,39±0,0 9	8,35±3,62	3,06±1,38
P08	0,02±0,01	1,04±0,59	0,00±0,0 0	0,01±0,01	4,53±1,85	0,24±0,15	0,03±0,02	0,00±0,0 0	2,18±0,14	0,00±0,00	0,19±0,0 1	7,39±1,18	2,33±0,30
P09	0,08±0,05	2,54±1,32	0,00±0,0 0	0,02³⁺⁴±0,02	q.a.c	0,87±0,53	0,01±0,01	0,00±0,0 0	3,09±0,08	0,00±0,00	0,12±0,0 2	7,32±0,58	2,24±0,13

P10	0,02±0,00	1,35±0,17	0,00±0,0 0	0,00±0,00	2,78±0,39	2,27±0,99	0,98±0,12	0,00±0,0 0	1,51±0,10	0,00±0,00	0,38±0,0 3	2,89±0,51	1,18±0,25
-----	-----------	-----------	---------------	-----------	-----------	-----------	-----------	---------------	-----------	-----------	---------------	-----------	-----------

Coleta 6 (27/08/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,31±0,07	0,62±0,20	0,00±0,0 0	0,00±0,00	2,70±0,88	0,23±0,13	0,10±0,09	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,03±0,0 2	1,53±0,04	0,47±0,08
P02	0,15±0,01	0,18±0,06	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,43±0,00	q.a.c	0,06±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,09±0,0 2	1,01±0,19	0,27±0,04
P03	0,01±0,00	4,96±1,42	0,00±0,0 0	0,00±0,00	q.a.c	q.a.c	0,05±0,00	0,00±0,0 0	2,26±0,10	0,00±0,00	0,31±0,0 4	11,25±2,29	q.a.c.
P04	0,02±0,00	1,21±0,33	0,00±0,0 0	0,00±0,00	5,66±1,11	0,00±0,00	0,06±0,03	0,00±0,0 0	3,25±0,10	0,00±0,00	0,17±0,0 4	9,15±1,44	2,08±0,09
P05	0,09±0,00	0,00±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,00±0,00	0,26±0,10	0,13±0,10	0,00±0,0 0	2,43±1,77	0,00±0,00	0,29±0,2 4	5,70±3,76	1,83±1,42
P06	0,02±0,02	0,16±0,14	0,00±0,0 0	0,01±0,00	0,20±0,13	0,12±0,02	0,07±0,04	0,00±0,0 0	0,96±0,54	0,00±0,00	0,22±0,1 4	3,66±1,58	1,21±0,57
P07	0,25±0,11	2,44±1,08	0,00±0,0 0	0,02³⁺⁴±0,00	2,69±0,76	0,70±0,30	0,17±0,11	0,00±0,0 0	2,89±5,14	q.a.c.	0,37±0,2 2	7,26±3,28	2,67±1,35
P08	0,10±0,07	2,76±1,66	0,00±0,0 0	0,01±0,00	q.a.c	0,91±0,61	0,04±0,02	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,51±0,2 4	18,15±9,56	q.a.c.
P09	0,01±0,06	1,93±1,09	0,00±0,0 0	0,01±0,00	q.a.c	0,59±0,37	0,06±0,03	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,32±0,1 8	16,24±8,37	q.a.c.
P10	0,03±0,01	1,22±0,25	0,00±0,0 0	0,00±0,00	2,00±0,37	0,41±0,11	0,08±0,01	0,00±0,0 0	2,57±0,29	0,01±0,00	0,29±0,0 4	3,47±0,90	1,42±0,37

Coleta 7 (23/09/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,06±0,05	0,58±0,01	0,00±0,0 0	1,85³⁺⁴±1,65	1,53±0,90	q.a.c	0,17±0,07	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,04±0,0 2	1,09±0,26	0,36±0,06
P02	0,04±0,01	0,17±0,03	0,00±0,0 0	0,32³⁺⁴±0,28	0,08±0,04	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,04±0,0 2	1,06±0,18	0,29±0,11
P03	0,00±0,00	5,39±0,17	0,00±0,0 0	q.a.c	2,49±0,31	q.a.c	0,05±0,01	0,00±0,0 0	2,60±0,10	0,00±0,00	0,35±0,0 3	12,81±1,74	q.a.c.
P04	0,01±0,00	1,20±0,06	0,00±0,0 0	5,44³⁺⁴±0,36	1,03±0,26	q.a.c	0,06±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,16±0,0 1	8,46±1,24	1,94±0,08
P05	0,06±0,05	0,35±0,23	0,00±0,0 0	0,07³⁺⁴±0,12	0,24±0,17	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,0 0	3,57±2,06	0,00±0,00	0,46±0,2 1	7,39±4,31	2,60±1,63

P06	0,02±0,01	0,09±0,03	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	0,04±0,01	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,0 ₀	0,90±0,58	0,00±0,00	0,30±0,1 ₀	3,13±1,05	1,16±0,49
P07	0,10±0,02	1,47±0,37	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	0,74±0,85	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	q.a.c.	0,42±0,1 ₈	7,81±3,18	2,87±1,18
P08	0,01±0,00	1,23±0,11	0,00±0,0 ₀	q.a.c	0,90±0,31	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,56±0,2 ₈	18,45±9,19	q.a.c.
P09	0,01±0,00	0,90±0,07	0,00±0,0 ₀	4,23³±0,11	0,59±0,20	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,36±0,2 ₄	16,12±8,92	q.a.c.
P10	0,06±0,04	1,88±1,48	0,00±0,0 ₀	0,14³±0,11	1,78±1,20	0,19±0,15	0,05±0,01	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,92±0,6 ₀	9,14±4,73	3,50±2,05

Coleta 8 (29/10/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,06±0,01	0,59±0,06	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	2,06±0,09	0,11±0,18	0,05±0,09	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,06±0,0 ₃	1,59±0,18	0,44±0,08
P02	0,05±0,02	0,18±0,03	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	0,39±0,04	1,69±2,45	0,00±0,00	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,07±0,0 ₆	0,97±0,03	0,27±0,01
P03	0,02±0,00	3,29±0,83	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	q.a.c	q.a.c	0,00±0,00	0,00±0,0 ₀	2,84±0,12	0,00±0,00	0,47±0,0 ₅	14,87±1,77	q.a.c.
P04	0,03±0,01	0,59±0,57	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	2,81±2,52	0,42±0,95	0,08±0,06	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,45±0,2 ₂	17,23±8,03	q.a.c.
P05	0,03±0,01	0,17±0,07	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	0,19±0,06	q.a.c	0,52±0,18	0,00±0,0 ₀	3,78±1,82	0,00±0,00	0,54±0,3 ₀	9,03±3,56	2,83±1,44
P06	0,02±0,02	0,25±0,12	0,00±0,0 ₀	0,01±0,00	0,23±0,10	0,09±0,02	0,40±0,23	0,00±0,0 ₀	1,06±0,51	0,00±0,00	0,41±0,2 ₃	3,37±0,99	1,22±0,48
P07	0,03±0,04	0,65±0,62	0,00±0,0 ₀	0,00±0,01	1,90±0,74	0,30±0,05	0,07±0,10	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,49±0,3 ₀	7,68±3,14	2,76±1,12
P08	0,02±0,00	0,87±0,16	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	4,01±0,85	0,22±0,08	0,15±0,02	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,68±0,3 ₈	19,11±8,44	q.a.c.
P09	0,03±0,01	0,93±0,26	0,00±0,0 ₀	0,01±0,00	2,91±0,78	0,22±0,09	0,17±0,00	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,35±0,1 ₂	13,29±6,27	2,97±0,27
P10	0,02±0,01	0,65±0,28	0,00±0,0 ₀	0,00±0,00	0,91±0,37	0,03±0,07	0,00±0,00	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,55±0,2 ₁	3,85±0,51	0,00±0,00

Coleta 9 (26/11/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,09±0,06	0,40±0,26	0,00±0,0 ₀	0,06³±0,01	1,40±0,79	0,07±0,10	0,01±0,01	0,00±0,0 ₀	q.a.c.	0,00±0,00	0,05±0,0 ₁	0,73±0,24	0,27±0,06

P02	0,03±0,01	0,04±0,02	0,00±0,0 0	0,05³⁺⁴±0,01	0,22±0,06	0,00±0,03	0,02±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,02±0,0 2	0,69±0,36	0,20±0,11
P03	0,00±0,00	1,93±0,86	0,00±0,0 0	0,06³⁺⁴±0,01	q.a.c	0,07±0,12	0,18±0,18	0,00±0,0 0	2,29±0,62	0,00±0,00	0,30±0,0 4	9,68±0,77	3,62±0,09
P04	0,01±0,01	0,41±0,21	0,00±0,0 0	0,05³⁺⁴±0,01	2,03±0,97	0,08±0,03	0,02±0,01	0,00±0,0 0	3,73±0,07	0,00±0,00	0,13±0,0 0	6,74±1,26	1,57±0,06
P05	0,00±0,00	0,06±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,05±0,01	0,01±0,00	0,03±0,01	0,00±0,0 0	1,34±0,11	0,00±0,00	0,14±0,0 1	3,63±0,57	1,33±0,13
P06	0,00±0,00	0,02±0,01	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,04±0,02	0,01±0,00	0,22±0,00	0,00±0,0 0	0,24±0,03	0,00±0,00	0,05±0,0 1	1,23±0,13	0,41±0,09
P07	0,03±0,02	0,53±0,27	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,75±0,37	0,00±0,07	0,10±0,13	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,09±0,0 1	3,10±0,75	1,08±0,23
P08	0,02±0,01	0,82±0,46	0,00±0,0 0	0,00±0,00	4,12±2,14	0,16±0,17	0,09±0,12	0,00±0,0 0	2,05±0,06	0,00±0,00	0,18±0,0 2	7,27±0,99	2,09±0,16
P09	0,02±0,01	0,81±0,13	0,00±0,0 0	0,00±0,00	3,21±0,41	0,14±0,05	0,02±0,00	0,00±0,0 0	2,57±0,03	0,00±0,00	0,10±0,0 0	6,25±0,37	1,85±0,19
P10	0,02±0,01	0,73±0,39	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,99±0,55	0,03±0,10	0,13±0,14	0,00±0,0 0	2,16±1,94	0,00±0,00	0,28±0,0 2	3,26±0,26	1,11±0,07

Coleta 10 (17/12/19)

Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,20±0,22	1,48±1,11	0,00±0,0 0	0,00±0,00	3,56±2,57	0,34±0,34	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,09±0,0 6	2,94±1,71	0,41±0,17
P02	0,03±0,02	0,08±0,05	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,25±0,11	0,16±0,07	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,06±0,0 5	1,21±0,94	0,29±0,30
P03	0,00±0,00	1,28±0,14	0,00±0,0 0	0,00±0,00	4,41±0,67	0,13±0,02	0,00±0,00	0,00±0,0 0	3,46±1,69	0,00±0,00	0,59±0,2 7	9,15±8,90	q.a.c.
P04	0,01±0,00	0,31±0,16	0,00±0,0 0	0,00±0,00	1,49±0,64	0,04±0,02	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,24±0,1 1	10,58±3,88	2,53±1,19
P05	0,01±0,00	0,11±0,03	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,15±0,09	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,0 0	1,40±0,02	0,00±0,00	0,19±0,0 0	3,67±0,41	1,07±0,28
P06	0,00±0,00	0,04±0,00	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,04±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,0 0	0,30±0,02	0,00±0,00	0,06±0,0 1	1,33±0,25	0,45±0,13
P07	0,02±0,01	0,47±0,19	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,62±0,24	0,08±0,03	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,25±0,0 5	4,68±1,05	1,69±0,49
P08	0,01±0,00	0,27±0,20	0,00±0,0 0	0,00±0,00	1,21±0,77	0,09±0,07	0,06±0,02	0,00±0,0 0	3,99±3,34	0,00±0,00	0,54±0,3 7	11,90±9,98	3,64±3,15
P09	0,01±0,00	0,21±0,05	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,81±0,14	0,07±0,01	0,00±0,00	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,54±0,1 6	19,41±11,0 2	q.a.c.
P10	0,01±0,00	0,35±0,25	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,62±0,39	0,17±0,12	0,00±0,00	0,00±0,0 0	0,65±0,02	0,00±0,00	0,62±0,0 3	2,27±0,03	0,81±0,13

Coleta 11 (17/01/20)													
Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,07±0,01	0,36±0,06	0,00±0,00	0,00±0,00	1,35±0,28	0,02±0,04	0,00±0,00	0,00±0,00	q.a.c.	0,00±0,00	0,03±0,01	1,28±0,04	0,40±0,01
P02	0,04±0,01	0,37±0,08	0,00±0,00	0,00±0,00	0,43±0,07	0,09±0,05	0,00±0,00	0,00±0,00	q.a.c.	0,00±0,00	0,02±0,01	0,79±0,20	0,22±0,07
P03	0,00±0,00	2,86±1,22	0,00±0,00	0,00±0,00	q.a.c	0,13±0,14	0,02±0,01	0,00±0,00	2,20±0,12	0,00±0,00	0,32±0,00	10,68±2,15	3,83±0,78
P04	0,01±0,00	0,53±0,04	0,00±0,00	0,00±0,00	2,76±0,06	0,04±0,00	0,04±0,00	0,00±0,00	3,98±2,60	0,00±0,00	0,33±0,02	13,64±9,07	3,06±1,89
P05	0,01±0,00	0,04±0,01	0,00±0,00	0,00±0,00	0,10±0,01	0,00±0,00	0,03±0,01	0,00±0,00	3,76±2,08	0,00±0,00	0,45±0,02	9,29±4,11	2,92±1,66
P06	0,00±0,00	0,04±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,05±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	1,10±0,60	0,00±0,00	0,26±0,16	3,53±1,31	1,29±0,59
P07	0,06±0,02	0,72±0,31	0,00±0,00	0,00±0,00	1,13±0,46	0,10±0,11	0,03±0,00	0,00±0,00	q.a.c.	0,00±0,00	0,35±0,02	7,93±3,59	2,86±1,32
P08	0,01±0,00	0,45±0,04	0,00±0,00	0,00±0,00	2,30±0,11	0,02±0,01	0,01±0,00	0,00±0,00	q.a.c.	0,00±0,00	0,50±0,08	19,36±10,83	q.a.c.
P09	0,01±0,01	0,59±0,26	0,00±0,00	0,00±0,00	2,00±0,88	0,05±0,08	0,00±0,00	0,00±0,00	q.a.c.	0,00±0,00	0,32±0,02	16,17±9,23	q.a.c.
P10	0,06±0,01	0,63±0,05	0,00±0,00	0,00±0,00	0,10±0,01	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,96±0,03	0,00±0,00	0,34±0,01	2,12±0,58	0,82±0,25

Coleta 12 (20/02/20)													
Pontos de Coleta	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Brometo	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Cálcio	Magnésio
P01	0,01±0,00	0,03±0,04	0,00±0,00	0,00±0,00	0,06±0,06	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,14±0,13	0,00±0,00	1,11±0,00	0,33±0,11
P02	0,00±0,00	0,02±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,01±0,01	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	q.a.c.	0,18±0,35	0,00±0,00	0,34±0,18	0,08±0,06
P03	0,00±0,00	0,16±0,18	0,00±0,00	0,01±0,00	0,78±0,69	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	2,40±0,77	0,28±0,49	0,05±0,07	3,24±3,13	1,59±1,58
P04	0,00±0,00	0,24±0,32	0,00±0,00	0,00±0,01	1,36±1,56	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	1,27±1,82	0,39±0,65	0,04±0,03	2,97±3,49	0,83±0,92
P05	0,01±0,01	0,11±0,13	0,00±0,00	0,00±0,00	0,21±0,18	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,61±0,71	0,34±0,49	0,07±0,07	2,00±1,22	0,51±0,38
P06	0,00±0,00	0,02±0,02	0,00±0,00	0,00±0,00	0,05±0,02	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,20±0,31	0,36±0,55	0,02±0,05	1,05±0,38	0,31±0,15

P07	0,01±0,01	0,23±0,27	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,47±0,45	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,0 0	3,34±5,74	0,56³±0,43	0,00±0,0 0	1,75±1,66	0,62±0,65
P08	0,02±0,02	0,79±0,73	0,00±0,0 0	0,00±0,00	4,26±3,74	0,17±0,04	0,00±0,00	0,00±0,0 0	3,67±1,87	0,64³±0,32	0,20±0,1 4	9,37±7,31	2,66±2,03
P09	0,01±0,01	0,39±0,37	0,00±0,0 0	0,00±0,00	1,48±1,29	0,09±0,01	0,00±0,00	0,00±0,0 0	2,10±1,88	0,36±0,38	0,03±0,0 5	4,89±3,79	1,53±1,23
P10	0,01±0,01	0,34±0,33	0,00±0,0 0	0,00±0,00	0,61±0,54	0,07±0,01	0,04±0,01	0,00±0,0 0	q.a.c.	0,00±0,00	0,48±0,4 5	4,17±3,29	1,58±1,33

Valores em negrito e com n° sobescrito indicam concentração acima das leis correspondentes: ¹Portaria Nº5/2017 do MS / ²CONAMA 396/2008/ ³União Europeia / ⁴Canadá / ⁵WHO em IUPAC 2003; q.a.c.: valores quantificados acima da concentração superior da curva analítica.

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 14. Ocorrência de cátions e ânions nas amostras de água de consumo de Missal e valores máximo e mínimo encontrados nas 12 coletas realizadas

Dados gerais do estudo dos íons				Valores máximos permitidos segundo cada Organização (mg L ⁻¹)					
Íon	Nº de detecções	nd	Mínimo (mg L ⁻¹)	Máximo (mg L ⁻¹)	Portaria Nº5/2017 do MS	CONAMA Nº396/2008 (Subterrânea)	União Europeia	Canadá	WHO 2003
Fluoreto	109	11	0,01	2,00	-	1,50	1,50	1,50	1,50
Cloreto	119	1	0,02	q.a.c	250,00	250,00	250,00	-	-
Nitrito	0	120	-	-	1,00	1,00	0,50	3,00	3,00
Brometo	51	69	0,01	q.a.c	-	-	0,01	0,01	-
Nitrato	119	1	0,01	q.a.c	10,00	10,00	50,00	45,00	50,00
Sulfato	97	23	0,01	q.a.c	250,00	250,00	250,00	-	250,00

Fosfato	86	34	0,01	0,98	-	-	-	-	-
Lítio	0	120	-	-	-	-	-	-	-
Sódio	110	10	0,20	q.a.c	200,00	200,00	200,00	-	200,00
Amônio	32	88	0,01	q.a.c	1,50	-	0,50	-	35,00
Potássio	117	3	0,02	1,07	-	-	-	-	-
Cálcio	118	2	0,34	q.a.c	-	-	-	-	-
Magnésio	119	1	0,08	q.a.c	-	-	-	-	-

nd: número de amostras não detectadas; -: não tem valor máximo permitido estabelecido; q.a.c: valores quantificados acima da concentração superior da curva analítica.

Fonte: da autora, 2020.

O ânion nitrato foi detectado em 119 das 120 amostras analisadas. Valores quantificados acima da concentração superior da curva analítica (6 mg L^{-1}) foram encontrados nos pontos P1, P3, P4, P7, P8, P9 e P10. No ponto P3 a frequência em que o íon nitrato ocorre é maior.

Os analitos cloreto e magnésio foram encontrados em mais de 99,1% das amostras analisadas, porém com valores permitidos pelas legislações. Potássio e cálcio estiveram presentes em mais de 97,5% das amostras, assim como para o fósforo.

Em 80,8% e 91,7% das amostras respectivamente, sulfato e sódio foram detectados, porém dentro dos limites máximos estipulados pelas leis. Fluoreto teve uma frequência de 90,8% de presença nas amostras, mas somente o valor de uma foi superior ao valor máximo permitido pelas portarias consideradas. Os íons nitrito e lítio não foram encontrados em toda a amostragem deste estudo.

Brometo e amônio são os mais preocupantes no estudo, não tanto pela frequência apresentada (42,5 e 26,7%, sucessivamente) mas pelos valores acima do estabelecido como máximo pelas normativas da Tabela 13, que para o brometo foram 33 e para o amônio 15 amostras.

5. DISCUSSÃO

5.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS

Na **Tabela 10** os coeficientes de correlação (R^2) são apresentados e não são a única variável que garante a linearidade da curva de calibração. Considera-se também os resíduos obtidos (Apêndice G), um ponto mal distribuído na curva de calibração pode fornecer um bom coeficiente de correlação, mesmo que a função linear não seja a melhor para o comportamento entre as variáveis dependentes e independentes. Com isso, o gráfico de resíduos é importante pois apresenta o sinal analítico predito para os ajustes linear e quadrático com a estimativa dos resíduos.

Para os analitos ATZ, paraquat e paration, os quais o coeficiente de correlação foram menores, o que pode ser considerado como uma limitação, pois em geral, quanto maior for o R^2 , melhor o modelo de regressão linear se ajusta aos dados. Uma alternativa para solucionar essa limitação seria realizar uma otimização refinada nas condições do equipamento utilizado nas análises, pois o sinal dos picos desses três analitos também está baixo, o que pode limitar a detecção. Algumas das propostas para a otimização das condições de equipamento que poderiam ou não contribuir para melhorar a detecção seriam: uma mudança na rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo. Essa medida poderia auxiliar na melhor detecção de ATZ, paraquat e paration, porém, poderia prejudicar na detecção dos outros analitos, por esse motivo, optou-se pela rampa utilizada.

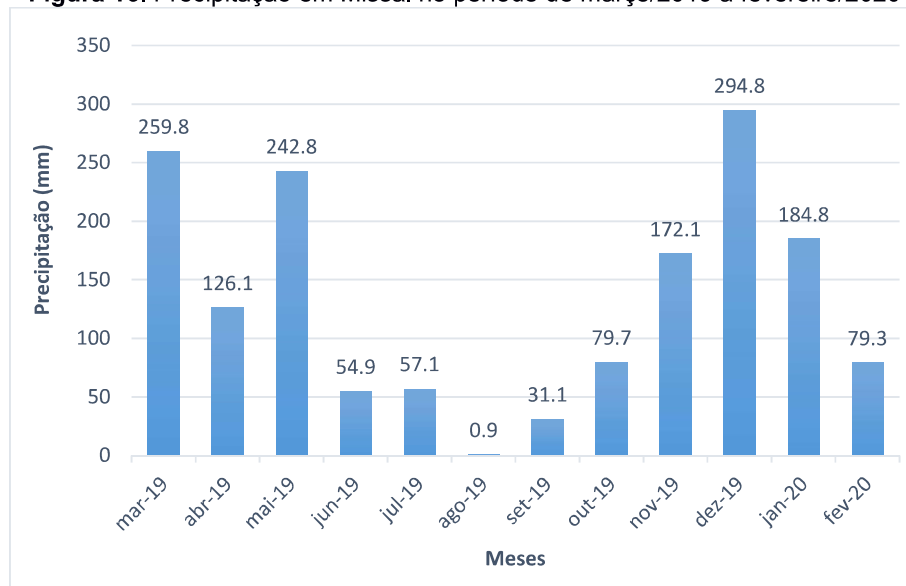
Os cálculos do DPR (desvio padrão relativo), para cada nível de concentração das curvas apresentaram valores inferiores ou igual a 17,12% (valores no APENDICE E). Todos os valores de DPR% se enquadraram dentro do recomendado pela associação oficial de química analítica (Association of Official Analytical Chemistry), que em concentrações menores ou igual a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ o DPR não deve ultrapassar o valor de 30% e, em concentrações entre $10 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ não deve ultrapassar o valor de 21%.

5.2 PRESENÇA DE ANALITOS NAS AMOSTRAS E ABORDAGEM GERAL DOS RESULTADOS

As informações de precipitações ocorridas durante o período de coletas deste trabalho foram obtidas através do site Climatempo, e são importantes para discutir uma maior ou menor lixiviação dos agrotóxicos e íons pela ação das chuvas. A **Figura 16** apresenta a precipitação durante o tempo de estudo, os meses com maior precipitação foram março e dezembro de 2019, pode-se observar que em maio de 2019 também foi um

mês chuvoso com 242,8 mm. Esses períodos de chuva podem auxiliar nas interpretações de resultados obtidos durante o período de amostragem.

Figura 16. Precipitação em Missal no período de março/2019 a fevereiro/2020



Fonte: adaptado de CLIMA TEMPO, 2020.

5.2.1 Agrotóxicos

Os meses em que foram detectados a maior ocorrência dos agrotóxicos em todas as amostras foram os meses de abril e dezembro, coincidindo com meses com chuvas, principalmente no mês de dezembro. Os analitos paration e o 2,4 D foram os analitos encontrados com maior frequência, sendo detectados em todos os pontos amostrados, conforme apresentado na Tabela 11. Fato que é explicado pelos critérios da EPA, de que agrotóxicos que possuem propriedades como elevada solubilidade em água, baixa adsorção a matéria orgânica no solo e alta meia-vida no solo tendem mais a atingirem o lençol freático, potencializando o risco de contaminação (SOARES, 2017). O paraquat também pode ser destacado como um dos mais presentes, pois neste caso, acima de 74,0 % de todas as amostras analisadas apresentaram valores superiores ao LQ. Em 42 amostras deste estudo, como pode ser observado na Tabela 11, as concentrações de paraquat apresentaram valores acima dos VMP considerados pela legislação Canadense (CANADA, 2017).

Quando considerada a legislação europeia (EU, 2016), o quantitativo de amostras acima do VMP foram de 17 para o glifosato e de 37 para o AMPA. Os outros analitos permaneceram dentro dessa legislação em específico.

A legislação no Brasil não define um valor máximo permitido para uma combinação de pesticidas e produtos de degradação, desta forma só na água o brasileiro pode ingerir diversos agrotóxicos em uma mesma amostra de uma só vez, desde que seus níveis de valor máximo permitido individuais não sejam atingidos. É notório que tal fato propicia uma carga elevada de agrotóxicos nas águas de consumo da população (DE ARMAS *et al*, 2007).

Sabendo dessa carga de agrotóxicos que está sendo consumida no município de Missal, e com base na monografia do IARC (2015) que classificou o herbicida glifosato e os inseticidas malation e diazinon como prováveis agentes carcinogênicos para humanos (Grupo 2A) e o inseticida paration como possíveis agentes carcinogênicos para humanos (Grupo 2B), seria prudente investir na instrução dos agricultores e recomendável maior controle de aplicações do glifosato, malation, diazinon e paration, levando-se em conta a ocorrência de casos de câncer na cidade.

5.2.1.1 Glifosato e AMPA

Quanto aos valores de concentração de glifosato quantificáveis em 17 amostras de todo o estudo (oscilando de 24,18 até 221,92 $\mu\text{g L}^{-1}$) podem ser corroborados com o estudo anterior de Peruzzo *et al* (2008), realizado com amostras de água da Bacia do rio Paraná, próximo ao norte de Buenos Aires (Argentina), que encontrou níveis de glifosato chegando em 700,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e uma média de 240,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Conforme observado na Figura 12 os pontos de coleta que foram encontrados glifosato com maior frequência (P7, P9 e P10) são semelhantes entre si, quando consideradas a agricultura intensiva, confirmando maior aplicação nessas áreas.

Por mais que o glifosato em contato com solo sofra degradação em algumas horas, sua ocorrência na água e nos sedimentos estão relacionados ao uso constante deste herbicida deixando uma contaminação crônica no meio ambiente (MAQUEDA *et al*, 2017).

O comportamento do glifosato após atingir o solo é de se ligar fortemente com a fração coloidal do solo. Essa ligação, ou melhor descrita como adsorção, consiste na transição do soluto em fase aquosa para superfície da matriz sólida (solo), este processo retarda ou impede o movimento do glifosato no perfil do solo. A adsorção da molécula pode ser influenciada por diferentes mecanismos como, densidade, textura, pH, capacidade de troca catiônica, matéria orgânica, teores de ferro, alumínio e fósforo (PRATA *et al*, 2000).

A persistência do glifosato e do AMPA, e geralmente para outros agrotóxicos, no ambiente varia de acordo com o tipo de solo, condições ambientais e fatores biológicos,

portanto para cada região apresenta comportamento variável. Esse comportamento de várias substâncias diferentes demandam um estudo mais aprofundado somente abordando esse tema (TONI *et al*, 2006).

De Armas *et al* (2005) apontaram em seu trabalho uma tendência sazonal de aplicação do glifosato em cultura de cana-de-açúcar no estado de São Paulo, que compreende o período entre os meses de junho e setembro, com maior intensidade de dezembro a janeiro. Em Missal-PR a orientação para aplicação de glifosato é sazonalmente, e os quantitativos encontrados seguem essa tendência, corroborando com o apontamento do De Armas *et al* (2005). Ainda pode ser observado que, com a seca no ano de 2019, o calendário de aplicações pode ter sido alterado, o que justifica a presença de AMPA nos meses de julho e novembro.

5.2.1.2 ATZ, DIA e DEA

Estudos apontam a atrazina como substância geralmente encontrada em ambientes aquáticos (MENDONÇA *et al*, 2016). Porém, na maioria das pesquisas, foi encontrada em baixas concentrações, como 433,9 ng L⁻¹ em águas de rios na Argentina, e também 9,3 a 81 ng L⁻¹ no Brasil (CALDAS *et al*, 2019). Em águas superficiais e subterrâneas do Estado do Mato Grosso em 680 e 700 ng L⁻¹, respectivamente (NOGUEIRA *et al*, 2012), corroborando com os resultados deste estudo que detectaram valores abaixo do LQ e inferiores a 890 ng L⁻¹.

Considerando uma recente pesquisa realizada próximo a região estudada do presente trabalho, em amostras de águas superficiais (sanga na divisa de Missal e Itaipulândia), a ocorrência de ATZ também foi detectada abaixo do LQ (150 ng L⁻¹) (DELLA FLORA *et al.*, 2019). Outro dado relevante foi que durante o período desse estudo, em 2017 também houve seca no estado de Paraná em setembro, igual o ocorrido no presente estudo, o que adiou um pouco o calendário agrícola da região (DELLA FLORA *et al.*, 2019).

Um estudo em âmbito nacional sobre a presença de contaminantes em água potável apontou que a atrazina foi detectada em 16 capitais brasileiras, de 22 avaliadas, não sendo observada em 3 capitais da região Norte e 3 capitais da região Nordeste. No entanto nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, considerando ambas as campanhas de amostragem de 2011 e 2012, a atrazina foi detectada em uma ou mais amostras das capitais (MACHADO, *et al*. 2016).

Ackerman *et al* (2007) em estudo demonstrou que apesar da proibição da atrazina, em países produtores de milho como a Itália e a Alemanha em 1991, não houve efeitos

econômicos negativos à produção. E ainda explica que o custo para se eliminar a atrazina e seus TP's da água são muito altos, portanto, não se justifica a utilização desse agrotóxico, conforme vem sendo feita.

5.2.1.3 Paraquat

A elevada incidência de paraquat nos meses de maio, agosto, setembro e novembro, conforme demonstra a Figura 14, contribuem com a hipótese de aplicação nesses meses com a finalidade no pré e pós-plantio (no caso de novembro na cultura de soja), como dessecante de plantas espontâneas ou da própria soja. O principal herbicida utilizado na dessecação da soja, para a colheita tem sido o paraquat (LAMEGO, 2013).

Analizando os eventos de precipitação na Figura 16, observa-se que nos meses com menores volumes de chuva, menores concentrações do paraquat foram observadas nas amostras, essa presença ainda que em concentrações baixas ($4,0 - 8,0 \mu\text{g L}^{-1}$) pode ser explicada pela persistência elevada do paraquat que foi ocasionada da aplicação dos meses anteriores (Tabela 11). Entre os agrotóxicos e produtos de degradação avaliados neste estudo, o paraquat apresenta a maior solubilidade em água (700 g L^{-1}), o que favorece a percolação do herbicida no solo durante os eventos pluviométricos, atingindo o aquífero com maior facilidade. O efeito pluviométrico também pode ser observado no ponto P10 (água superficial), onde o efeito do escoamento com a chuva pode ser acompanhado nos meses de outubro/2019 a fevereiro/2020.

Os pontos com maiores concentrações foram o P5, P6, P7 e P8, com valores variando entre menor que o LQ a $93,21 \mu\text{g L}^{-1}$, localizados em áreas predominantemente agrícolas.

Considerando a legislação da UE, o paraquat foi banido desde 2007, por ser considerado extremamente tóxico (PAN, 2017). A legislação canadense (CANADA, 2017) estabelece um limite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, desta forma das 89 amostras quantificadas ($n > \text{LQ}$), 42 estão acima do valor máximo permitido. De acordo com as normas da IUPAC/2003 (WHO, 2003), 14 amostras estão acima do limite estabelecido. A legislação Brasileira não estabelece um valor máximo permitido para este agrotóxico, o que desobriga as companhias de saneamento a monitorá-los nas águas de abastecimento. O MAPA proibiu a comercialização de produtos contendo o ativo paraquat no Brasil a partir de setembro de 2020 (liberando somente usar o estoque), conforme resolução Nº 177 de 2017 (BRASIL, 2017).

Quanto aos efeitos deletérios para a saúde Song *et al* (2011) relatam em resultados de pesquisa *in vitro* que o paraquat induz um aumento da acetilação da histona H3 em células dopaminérgicas e o paraquat também reduz a atividade das histonas desacetilases. Vários estudos defendem que a modificação de histonas possui um papel muito importante na manutenção, desenvolvimento e diferenciação de neurônios dopaminérgicos (VANHEESBEEN, 2013; SONG, *et al* 2010). Outro efeito na saúde pela presença de agrotóxicos afirma que a malformação congênita associou a estenose pulmonar valvar com a exposição ao paraquat (CARMICHAEL *et al*, 2014). Com relação ao câncer, segundo Monge *et al* (2007), a exposição materna durante a gravidez ao paraquat pode ter como consequência a ocorrência de leucemia linfocítica aguda em crianças, e Park *et al* (2009) sugeriram a ocorrência de linfoma não Hodgkin com a exposição ao herbicida paraquat. Ambos estudos envolvendo o paraquat levantam um alerta para os casos de câncer em Missal, sabendo-se que a população pode estar ingerindo este herbicida na água.

5.2.1.4 Organofosforados

Como o diazinon é um carrapaticida, acaricida e nematicida (IARC, 2015), espera-se que seja encontrado mais frequentemente em locais com a presença de animais. Nos pontos com estas características (P1, P2 e P10), foi detectado o diazinon em duas coletas (de 12 no total). Uma frequência superior aos outros pontos de coleta. O diazinon não é regulamentado pela legislação brasileira.

No caso do clorpirifos, a frequência que foi encontrado no presente estudo foi de 2,5%. O estudo de Possavatz e colaboradores (2014), onde identificaram também este analito em sedimentos presentes na bacia hidrográfica do rio Cuiabá, Mato Grosso, corrobora com os resultados de frequência reduzida que foi encontrado no presente estudo, pois esse agrotóxico permanece mais retido ao sedimento.

A utilização de cada tipo de pesticida depende de custo, a regulação de cada país e o clima de cada região. Em muitos países o paration foi proibido há décadas, por ser altamente tóxico (DE CASTRO *et al*, 2017). Porém o resultado obtido em dezembro de 2019 ($71,02 \mu\text{g L}^{-1}$) no ponto de água superficial (P10), aponta recente aplicação desse agrotóxico nas proximidades do Rio São Vicente (Tabela 11). Além, de uma contribuição da elevada precipitação, nesse período, para a lixiviação do produto aplicado no entorno, ser carregado para o rio e consequentemente ser detectado.

Com relação ao malation, um estudo em amostras de água não filtrada, encontraram malation com uma média de $0,85 \mu\text{g L}^{-1}$ (VARCA, 2012), concentração baixa, corroborando com o presente trabalho.

Um estudo no reservatório de Furnas (MG-Brasil) avaliou a presença de organofosforados e encontrou os seguintes analitos: $7,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de malation em fevereiro; $6,7 \mu\text{g L}^{-1}$ de pirimifós metílico em março e, 12,3, 13,8 e $27,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de paration em agosto, outubro e dezembro de 2002 (dos SANTOS NETO; SIQUEIRA, 2005). Também foram detectados malation e paration nos trabalhos de Nogueira *et al* (2012) e Moreira *et al* (2012), ambos realizados no Estado do Mato Grosso.

5.2.1.5 Agrotóxico 2,4 D

Conforme observado na Tabela 12, o 2,4 D foi encontrado com valores abaixo do LQ, devido a sua baixa solubilidade em água. O IARC classificou o 2,4 D como grupo 2B, quanto a sua carcinogenicidade, ou seja, é possivelmente carcinogênico para seres humanos (IARC, 2017). Portanto assim como glifosato, malation, diazinon e paration (já citados anteriormente), o 2,4 D também é um dos agrotóxicos a ser questionado seu uso no município de Missal. Segundo pesquisa há fortes evidências do 2,4 D em induzir estresse oxidativo e moderada evidência de sua capacidade de suprimir o sistema imunológico (EXTOXNET, 1996).

5.3 ÂNIONS E CÁTIONS

O íon nitrato, detectado em 99,2% das amostras neste estudo é o contaminante com maior ocorrência em águas subterrâneas. A presença de nitrato em águas destinadas ao consumo humano pode ter um impacto negativo à saúde. A síndrome do bebê azul, por exemplo, está relacionada com a presença de íons nitrato que podem causar a metahemoglobinemia, doença que pode ser fatal para crianças (SÃO PAULO, 2019).

A contaminação de nitrato em água subterrânea em áreas rurais é geralmente proveniente do uso inadequado de fertilizantes, destinação incorreta dos dejetos de animais, decomposição de resíduos de pesticidas nitrogenados ou de sistemas de saneamento como fossas negras (SÃO PAULO, 2019).

O estudo de Athayde *et al* (2012), no mesmo aquífero do presente trabalho, analisou 337 poços tubulares e 6 deles apresentaram também valores de fluoreto acima do VMP (considerando a normativa do CONAMA N° 396/2008).

O íon brometo juntamente com ácidos húmicos e cloreto reagem formando trihalometanos, compostos orgânicos que podem gerar efeitos sérios e irreversíveis sobre o consumidor em função de seu potencial tóxico (MARMO *et al.* 2009).

Segundo Athayde *et al* (2015) a ocorrência de íons nitrato, potássio, cloreto e fosfato associados indicam um aporte de efluentes antrópicos (fertilizantes e efluentes de esgoto) no aquífero.

A presença de íons em concentrações superiores nas águas subterrâneas pode ser um indicativo do processo de salinização (MATEO-SAGATA *et al*, 2017), o que gera uma degradação dos reservatórios hídricos do planeta, que são os aquíferos. Geralmente, estas fontes de água podem ser destinadas ao consumo humano, e a presença de níveis destes íons pode refletir em problemas na saúde pública, como por exemplo problema renal. O impacto não se eleva apenas para o ser humano. Estudos defendem que o homem não é o único afetado, o impacto que a mobilização deste nutriente pode causar também é para o meio ambiente (MATEO-SAGATA *et al*, 2017). Quando a presença de sais está elevada, há uma perda na biodiversidade de microrganismo, plantas e animais (LORENZ, 2014).

5.4 SUGESTÕES AO MUNICÍPIO DE MISSAL PARA REDUÇÃO DO USO DE AGROTÓXICOS E CONSCIENTIZAÇÃO DA POPULAÇÃO

O poder público municipal pode contribuir com a redução do uso agrotóxicos por meio do estímulo ao desenvolvimento dos sistemas de produção orgânicos no município, bem como em ações de conscientização dos benefícios do consumo de alimentos com menor carga de contaminantes e na priorização da aquisição de alimentos orgânicos nas compras institucionais.

No que tange as compras institucionais, atualmente o Brasil e o estado do Paraná, dispõem de diversas políticas públicas que o município poderá utilizar-se para implantação de ações que possibilitem o acesso e consumo de alimentos orgânicos pela população escolar, e por consequência a maior demanda por estes alimentos para os agricultores locais.

A nível de governo federal, os municípios devem atender o Programa Nacional de Alimentação Escolar, este estabelece que ao mínimo 30% dos recursos devem ser destinados a aquisição de alimentos diretamente de organizações da agricultura familiar, com priorização para os alimentos orgânicos (BRASIL, 2020; BRASIL, 2009).

A nível de Paraná, o estado dispõe de legislação onde estabelece o plano de introdução progressiva de produtos orgânicos na alimentação escolar, com meta até o ano

de 2030 para que 100% da alimentação escolar seja de orgânicos (PARANÁ, 2020; PARANÁ, 2010).

Tais possibilidades se consolidam a partir da conscientização da população por meio de processos educativos, principalmente na educação escolar primária, onde a busca por alimentos saudáveis pelos consumidores gere demanda por alimentos com menor resíduo de agrotóxicos, o que aumenta as áreas de produção orgânicas e de uso racional de agrotóxicos, o que por sua vez, reduz a contaminação dos recursos hídricos. A integração das opções apresentadas proporcionam menor exposição aos agrotóxicos, e consequente redução dos riscos à saúde da população.

6. CONCLUSÃO

No presente estudo foram detectados vinte e três compostos, sendo 12 agrotóxicos e seus produtos de transformação, e 11 íons. Os principais pesticidas comumente usados nas práticas agrícolas locais foram monitorados e identificados na água de consumo da população de Missal, como o paraquat e o paration, proibidos no Brasil. Ambos apresentaram concentrações elevadas em amostras, gerando preocupação com a contaminação de recursos hídricos no município. Os resultados para a análise de íons demonstraram que os poços usados como fonte de abastecimento de água para a população possuem uma carga elevada de sais.

É recomendado o acompanhamento constante das águas superficiais e profundas do município com análises de água. Este trabalho pode contribuir significativamente com as questões de saúde pública de Missal. Soluções como a promoção da proteção de águas subterrâneas, o incentivo à agricultura orgânica e sustentável e restrições ao uso de agrotóxicos e fertilizantes, podem ser desenvolvidas pelas autoridades, assim como, adotadas pelos agricultores como métodos de boas práticas agrícolas. Recomenda-se efetivar uma implementação de proteção do perímetro de poços de abastecimento público, evitando fontes potenciais de contaminação, em áreas urbanas e rurais.

7. REFERÊNCIAS

ACKERMAN, F. *The economics of atrazine*. **Jornal Internacional de Saúde Ocupacional e Ambiental**, v.13, n. 4, p.437-445, 2007.

AGÊNCIA PÚBLICA. **Um em cada 5 agrotóxicos liberados no último ano é extremamente tóxico**. 2020. Disponível em: <<https://apublica.org/2020/01/um-em-cada-5-agrotoxicos-liberados-no-ultimo-ano-e-extremamente-toxico/>>. Acesso em: 02 nov. 2020.

AGUIAR JÚNIOR, C. A. S. *et al.* Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção. **Química Nova**, v.41, n.6, p.641-647, 2018.

ALLSOP, M. *et al.* **Pesticides and Our Health a Growing Concern**. Laboratórios de Pesquisa do Greenpeace, Reino Unido: *University of Exeter*, 2015.

ALONSO, L. L., *et al.* *Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina*. **Science of the Total Environment**, v. 645, p.89-96, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.134>>. Acesso em: 10 out. 2019.

AMADORI, M. F. *et al.* *Extraction method for the determination of atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in agricultural soil using factorial design*. **Journal of the Braz. Chem. Society**, v. 24, n. 3, p. 483–491, 2013.

AMARANTE JÚNIOR, O. P. *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v.25, n.4, p. 589 e 591, 2002.

AMARANTE JÚNIOR, O. P. *et al.* Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Química Nova**, v. 26, n. 02, p. 223-229, 2003.

ANASTASSIADES, M. *et al.* Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal of AOAC Intern.**, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015. 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/219201/2782895/Relat%C3%B3rio+PARA+Vers%C3%A3o+Final/1230de7d-306d-4249-a62c-a68708fab153>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Lista de ingredientes ativos com uso autorizado e banido no Brasil.** 2017. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/noticias>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. 2019. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/noticias>>. Acesso em: 16 abr. 2020.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater.** 22 ed. Washington: APHA, 2012.

ATHAYDE, G. B. *et al.* Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42, p. 167-185, 2012.

ATHAYDE, G. B. *et al.* Hidrogeologia do sistema aquífero erra geral no Estado do Paraná. **Águas Subterrâneas**, v. 29, n. 3, p. 315-333, 2015.

BÁEZ, M. E. *et al.* Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in aqueous soil matrices: a critical analysis of the 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization reaction and application to adsorption studies. **J. Sep. Sci.**, v. 37, n. 21, p. 3125–3132, set. 2014.

BARCANSKA, H. *et al.* Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland. **Environ. Science and Poll. Research**, v. 24, n. 1, p. 644–658, 2017.

BASTOS, L. H. P. *et al.* Monitoramento de resíduos de agrotóxicos da classe dos organofosforados por CG-DFC em amostras de leite fluído e em pó. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 178-184, 2015. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/image-bank/pdf/v38n2a04.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2019.

BEHBAHANI, M. *et al.* *Coupling of solvent-based de-emulsification dispersive liquid-liquid microextraction with high performance liquid chromatography for simultaneous simple and rapid trace monitoring of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid.* **Environ Monit Assess**, v. 186, n. 4, p. 2609, abr. 2014.

BOLOGNESI, C. *et al.* *Genotoxic Activity of Glyphosate and Its Technical Formulation Roundup.* **J. Agric. Food Chem**, Baltimore, v. 45: p.1957 – 1962, 2003.

BOMBARDI, L. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia.** Laboratório de Geografia Agrária - USP. São Paulo: São Paulo, p. 70, 2017.

BOMBARDI, L. M. NEPOMUCENO, P. L. M. Veneno. Uma nuvem escura de agrotóxicos em nosso horizonte. **Le monde Diplomatique Brasil**. 144 ed. Brasil, 2019. Disponível em: <<https://diplomatie.org.br/uma-nuvem-escura-de-agrotoxicos-em-nosso-horizonte/>>. Acesso em: 29 jan. 2020.

BRANDÃO, C. J. *et al.* **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas.** Brasília: ANA; São Paulo: CETESB. Organizador: Carlos Jesus, 2011.

BRASIL. ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. RESOLUÇÃO - RDC Nº. 177, DE 21 DE SETEMBRO DE 2017. **Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Paraquate em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos.** 2017. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19308145/do1-2017-09-22-resolucao-rdc-n-177-de-21-de-setembro-de-2017-19308065>. Acesso em: 29 fev. 2020.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº. 396, de 3 de abril de 2008. Publicada no DOU nº. 66, de 07 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68. **Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das**

águas subterrâneas e dá outras providências. 2008. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 29 jan. 2020.

BRASIL. MEC - Ministério da Educação. FNDE - Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação. Resolução nº. 06, de 08 de maio de 2020. **Dispõe sobre o atendimento da alimentação escolar aos alunos da educação básica no âmbito do Programa Nacional de Alimentação Escolar - PNAE.** Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-6-de-8-de-maio-de-2020-256309972>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

BRASIL. MS - Ministério da Saúde. **DATASUS.** Disponível em: <<http://www2.datasus.gov.br/DATASUS/index.php?area=0203&id=34622415>>. Acesso em: 22 jul. 2018.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei Federal nº. 11.947, de 16 de junho de 2009. **Dispõe sobre o atendimento da alimentação escolar e do Programa Dinheiro Direto na Escola aos alunos da educação básica; altera as Leis nº. 10.880, de 9 de junho de 2004, nº.11.273, de 6 de fevereiro de 2006, nº. 11.507, de 20 de julho de 2007; revoga dispositivos da Medida Provisória nº. 2.178-36, de 24 de agosto de 2001, e a Lei Federal nº. 8.913, de 12 de julho de 1994; e dá outras providências.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/l11947.htm>. Acesso em: 03 abr. 2022.

BRASIL. Presidência da República. Decreto Federal nº. 4.074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei Federal 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/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 23 out. 2018.

BUS, J. S. et al. *Lipid peroxidation: a possible mechanism for paraquat toxicity.* **Res Commun Chem Pathol Pharmacol**, v. 11, n. 1, p. 31-8, 1975.

CALDAS, S. S. *et al.* Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: Data on 4-Year Monitoring. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, n. 1, p. 71-80, 2019.

CANADÁ - **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Prepared by Health Canada in collaboration with the Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment.** 2017. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html#t2>>. Acesso em: 23 out. 2018.

CARBAJAL-LÓPEZ, Y. *et al.* Biomonitoring of agricultural workers exposed to pesticide mixtures in Guerrero state, Mexico, with comet assay and micronucleus test. **Environmental Sci. and Pollu. Research Inter.**, v. 23, n. 3, p. 2513-2520, 2016.

CARMICHAEL, S. L. *et al.* Residential agricultural pesticide exposures and risk of selected congenital heart defects among offspring in the San Joaquin Valley of California. **Environmental Research, Bethesda, USA**, v. 135, p. 133-138, nov. 2014.

CARMO, D. A. *et al.* Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1073>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

CARNEIRO, F. F. *et al.* Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. **Associação Brasileira de Saúde Coletiva - Abrasco**. Rio de Janeiro: EPSJV/ Expressão Popular, 2015. Disponível em: <<http://contraosagrototoxicos.org/dossieagrototoxicos/>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

CHAVES, T. A. *et al.* Análise do uso e cobertura da terra e da fragmentação da paisagem no município de Missal-PR. **Boletim de Geografia**. v. 31, n. 2, p. 69-83, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.4025/bolgeogr.v31i2.17796>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

CLIMA TEMPO. **Climatologia e histórico de previsão do tempo em Missal, BR**. 2020. Disponível em: <<https://www.climatempo.com.br/climatologia/2872/missal-pr>>. Acesso em: 22 fev. 2020.

COSTA, V. I. D. B. D.; MELLO, M. S. D. C. D.; FRIEDRICH, K. Exposição ambiental e ocupacional a agrotóxicos e o linfoma não Hodgkin. **Saúde debate**. Rio de Janeiro, v. 41, n. 112, p. 49-62, mar. 2017.

DE ARMAS, E. D. *et al.* Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 06, p. 975-982, 2005.

DE CASTRO, A. A. *Review- Organophosphorus degrading enzymes: Molecular basis and perspectives for enzymatic bioremediation of agrochemicals*. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 5, p. 471-482, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1413-70542017415000417>>. Acesso em: 22 fev. 2020.

DELLA FLORA, A. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de atrazina e seus principais produtos de transformação nas águas superficiais da bacia hidrográfica do Paraná 3**. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2018.

DELLA FLORA, A. *et al.* *Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography– mass spectrometry quantitative analysis*. **Science of the Total Environment**, v. 669, p. 248-257, 2019. Disponível em:<<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.354>>. Acesso em: 22 fev. 2020.

DOS SANTOS NETO, A. J.; SIQUEIRA, M. E. P. B. Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos c18 e cromatografia em fase gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de furnas (MG-BRASIL). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 747-750, 2005.

DRUART, C. *et al.* *Optimization of extraction procedure and chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. Springer-Verlag, v. 399, n. 4, p. 1725–1732, fev. 2011.

DUTRA, L. S.; FERREIRA, A. P. Associação entre malformações congênitas e a utilização de agrotóxicos em monoculturas do Paraná, Brasil. **Saúde Debate**, Rio de Janeiro, v. 41, n. especial, p. 241-253, jun. 2017.

EPA - Environmental Protection Agency. **Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by UHPLC/MS/MS.** 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_1694_2007.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2018.

EU - European Environment Agency. **European water policies and human health Combining reported environmental information.** Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/applications/drinking/standards/eu-s-drinking-water-standards.htm>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

EXTONET- Extension Toxicology Network. **Pesticide Information Profiles: 2,4-D.** 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/24-D.htm>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

FBDS - Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável. **Projeto de apoio a implantação do CAR.** 2018. Disponível em: <<http://geo.fbds.org.br/PR/MISSAL/MAPAS/>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

FEITOSA, F. A. C. *et al.* **Hidrogeologia: conceitos e aplicações.** 3 ed. 2008.

FRANCO, F. C. *et al.* *Evaluating genotoxic risks in Brazilian public health agents occupationally exposed to pesticides: a multi-bioma-rker approach.* **Environ. Sci. Pollut. Res**, v. 23, n. 19, p. 19723-19734, 2016. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pub-med/27406225>>. Acesso em: 02 out. 2018.

GORE, A. C. *et al.* **Introdução aos disruptores endócrinos (des) um guia para governos e organizações de interesse público.** IPEN e Endocrine Society, v. 01, 2014.

GAVRILESCU, M. *Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation.* **Engineering in Life Sciences**, v. 5, n. 6, 2005 Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/elsc.200520098>>. Acesso em: 02 out. 2018.

GONZALEZ, V. *et al.* Cholinesterase and paraoxonase (PON1) enzyme activities in Mexican–American mothers and children from an agricultural community. **Journal Expo Sci Environ Epidemiol**, v. 22, n. 6, p. 641-648, 2012.

HASSAN, J. *et al.* Determination of Chlorophenoxy Acid Herbicides in Water Samples by Suspended Liquid-Phase Microextraction–Liquid Chromatography. **Chromatographia**, v. 73, p. 999–1003, 2011.

HILDEBRANDT, A. *et al.* Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**, v. 42, p. 3315 – 3326, 2008.

IARC - International Agency for Research on Cancer. **Evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides**, Lyon, França: v. 112, mar. 2015. Disponível em: <<https://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/MonographVolume112.pdf>>. Acesso em: 02 jan. 2018.

IARC - International Agency for Research on Cancer. **DDT, Lindane, and 2,4-D**. Lyon, França: v. 113, jun. 2017. Disponível em: <<https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/DDT-Lindane-And-2-4-D-2016>>. Acesso em: 02 jan. 2018.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins. **IBAMA/MMA**, 2018. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/preservativos-de-madeiras/contato/182-quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/1156-ppa>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

INCA - Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. **Nota pública acerca do posicionamento do instituto nacional de câncer sobre o projeto de lei nº 6.299/2002**. 2018. Disponível em: <<http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/nota-publica-inca-pl-6299-2002-11-de-maio-de-2018.pdf>>. Acesso em: 02 out. 2018.

IPARDES: Instituto Paranaense de desenvolvimento Econômico e Social. **Caderno estatístico Município de Missal**. Curitiba: 2022. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br/cadernos/MontaCadPdf1.php?Municipio=85890>>. Acesso em: 21 set. 2022.

JOBIM, P. F. C. *et al.* *Is there an association between cancer mortality and agrotoxics use? A contribution to the debate.* **Ciênc. Saúde Coletiva**, v. 15, p. 277-288, 2010. Disponível em:

<https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232010000100033&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 19 jan. 2018

KOUZAYHA, A. *et al.* *Multiresidue Method for Determination of 67 Pesticides in Water Samples Using Solid-Phase Extraction with Centrifugation and Gas Chromatography-Mass Spectrometry.* **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, p. 257-265, 2012.

LAMEGO, F. P., *et al.* *Dessecação pré-colheita e efeitos sobre a produtividade e qualidade fisiológica de sementes de soja.* **Planta daninha**, v. 31, n. 4, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-83582013000400019>>. Acesso em: 02 out. 2018.

LORENZ, J. J. *A review of the effects of altered hydrology and salinity on vertebrate fauna and their habitats in northeastern Florida Bay.* **Wetlands**, v. 34, p. 189–200, 2014.

MACEDO NETO, D. *et al.* *Avaliação do transporte do ácido 2,4-diclorofenoxiacético através de um lisímetro.* **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1809-1813, ago. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n9/v35n9a20.pdf>>. Acesso em: 02 jan. 2018.

MACHADO, K. C. *et al.* *A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil.* **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016.

MAQUEDA, C. *et al.* *Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils.* **Sci. Total Environ.** p. 593–594, mar. 2017.

MARMO, C. R. *et al.* *Formation of trihalometanos in waters contend acid.* **DAE periodic**, v. 57: p. 50-54, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.4322/dae.2014.024>>. Acesso em: 02 jan. 2019.

MATEO-SAGATA, J. *et al.* **Water Pollution from Agriculture: a global review.** Rome: FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2017.

MARTINS, M.L. *et al.* Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, Instituto Internacional de Cromatografia, v. 4, n. 1, p. 35, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.004>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

MAXAR TECHNOLOGIES©, 2020 – **Google Earth**.

MCGLYNN, K. A. *et al.* Serum concentrations of 1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane (DDT) and 1,1-dichloro-2,2-bis (p- 26 *Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species chlorophenyl) ethylene (DDE) and risk of primary liver cancer. Journal of the National Cancer Institute*, v. 98, p. 1005–1010, 2006.

MENDONÇA, J.S. *et al.* Effects of the exposure to atrazine on bone development of *Podocnemis expansa* (Testudines, Podocnemididae). **Ecotoxicology**, v. 25, n. 3, p. 594-600, 2016.

MENDONÇA, C. F. R. **Determinação de glifosato e AMPA nas águas superficiais da Bacia do Paraná 3**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018.

MENDONÇA, C. F. R. *et al.* Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Paraná Basin 3, Brazil. **Journal of Environm. Science and Health, Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 55, 2020.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecol. e Desenvol. Rur. Sustent**, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MISSAL. **Plano Municipal de Saneamento Básico** - Município de Missal / PR. p. 62, 2014. Disponível em: <<https://leismunicipais.com.br/a/pr/m/missal/lei-ordinaria/2016/134/1340/lei-ordinaria-n-1340-2016-institui-o-plano-municipal-de-saneamento-basico-pmsb-de-missal-e-da-outras-providencias>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

MISSAL. **O Município**. 2018. Disponível em: <<https://www.missal.pr.gov.br/municipio/historia>>. Acesso em: 21 set. 2022.

MOLLIER, P. *Cocktail effects of toxic substances demonstrated in vitro*. **INRA**, 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/1JLeIAi>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

MONGE, P. *et al.* Parental occupational exposure to pesticides and the risk of childhood leukemia in Costa Rica. **Scandinavian journal of work, environment & health**, v. 33, n. 4, p. 293–303, 2007.

MORAES, F. R. **Agrotóxicos no Brasil: Padrões de Uso, Política da Regulação e Prevenção da Captura Regulatória**. Brasília: Ipea - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2019.

MOREIRA, J.C. *et al.* **Avaliação do risco à saúde humana decorrente do uso de agrotóxicos na agricultura e pecuária na região Centro-Oeste**. Brasília, 2010.

MOREIRA, J. C. *et al.* Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 18, p. 1557-1568, 2012.

MUDHOO, A. *et al.* Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. **Pedosphere**, v. 21, n. 1, p. 11–25, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002016010600744>>. Acesso em: 12 nov. 2020.

NOGUEIRA, E. N. *et al.* Currently used pesticides in water matrices in Central-western Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1476-1487, 2012.

OLIVEIRA JUNIOR, A. de. *et al.* Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua): características, evolução e aplicabilidade. Brasília. **Epidemiol. Serv. Saude**, v. 28, n. 1, p. 117, 2019.

OLIVEIRA, N.O. *et al.* Malformações congênitas em municípios de grande utilização de agrotóxico em Mato Grosso, Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v.19, n.10, p.4123-4130, 2014.

ORT, C. *et al.* Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: Are your conclusions valid? A critical review. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 16, p. 6024–6035, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es100779n>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

PAN EUROPE. **PARAQUAT EU Timeline**. Europa: 2017. Disponível em: <<https://www.pan-europe.info/old/Archive/Paraquat/timeline.html>>. Acesso em: 02 jan. 2019.

PARANÁ. Governo do Estado do Paraná. Decreto Estadual nº. 4.211, de 06 de março de 2020. **Regulamenta a Lei nº 16.751, de 29 de dezembro de 2010, que institui a alimentação escolar orgânica no âmbito do sistema estadual de ensino fundamental e médio.** 2020. Disponível em: <<https://www.documentador.pr.gov.br/documentador/pub.do?action=d&uuid=@gtf-escriba-sesa@0e756244-fa3b-460f-ba9b-0f8d9aa90ea1&emPg=true>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

PARANÁ. Governo do Estado do Paraná. ADAPAR - Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. **SIAGRO – Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos do Estado do Paraná**. 2019. Disponível em: <<https://www.siagro.adapar.pr.gov.br/siagro/>>. Acesso em: 19 abr. 2020.

PARANÁ. Governo do Estado do Paraná. Lei ordinária nº. 16.751, de 29 de dezembro de 2010. **Institui no âmbito do sistema estadual de ensino fundamental e médio a merenda escolar orgânica.** 2010. Disponível em: <<https://leisestaduais.com.br/pr/lei-ordinaria-n-16751-2010-parana-institui-no-ambito-do-sistema-estadual-de-ensino-fundamental-e-medio-a-merenda-escolar-organica>>. Acesso em: 03 abr. 2022.

PARK, S. K. *et al.* Cancer incidence among paraquat exposed applicators in the agricultural health study: prospective cohort study. **International journal of occupational and environmental health**, v. 15, n. 3, p. 274–281, 2009.

PEARHOUSE, R.; BIEBER, J. G. Brasileiros não sabem se tem agrotóxicos na água que bebem. **Human Rights Watch**, 2018. Disponível em: <<https://www.hrw.org/pt/news/2018/03/22/316145>>. Acesso em: 25 mar. 2018.

PERUZZO, P. J. *et al.* 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, p. 61–66, 2008.

PITARCH, E. *et al.* Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain. **The Science of the total environment**. v. 548-549, p. 211-220, 2016.

POSSAVATZ, J. *et al.* Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Rev. Ambient. Água**, v. 9, n.1, p. 83-96, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1263>>. Acesso em: 25 mar. 2018.

PRATA, F. *et al.* Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Rev Bras de Ciência do Solo**, v. 24, p. 947-951, 2000.

PUBCHEM. **PubChem**. National Institutes of Health (NIH). 2020. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 02 out. 2019.

REZAEI, M. *et al.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal Chromatography A**, v. 1116, p. 1-9, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>> Acesso em: 27 mar. 2019.

RIBEIRO, F. A. *et al.* Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008.

RIBEIRO, A. C. A. *et al.* Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284–290, 2013.

RIGOTTO, R. M. *et al.* Tendências de agravos crônicos à saúde associados a agrotóxicos em região de fruticultura no Ceará, Brasil. **Ver. Bras. Epidemiol**, v. 16, n. 3, p. 763, 2013.

RIQUINHO, D. L.; HENNINGTO, E. A. *Health, environment and working conditions in tobacco cultivation: a review of the literature*. **Ciênc. Saúde Colet**, v. 17, n. 6, p. 1587-1600, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-81232012000600022&script=sci_abstract&lng=pt>. Acesso em: 02 out. 2019.

ROBERTS, J. R.; REIGART, J. R. ***Recognition and Management of Pesticide Poisonings***. 6ª ed. Washington: United States Environmental Protection Agency, p. 212-238, 2013.

ROMAN, E. S. *et al.* **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Embrapa. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 152 p., 2005.

RUPIAS, O. J. B. **Hidrogeoquímica e uso de indicadores de qualidade (caféina, nitrato, cloreto, boro e potássio) na água subterrânea da planície do rio Atibaia, Campinas, São Paulo - Brasil**. Campinas, SP, 2020.

SANEPAR. **Relatório anual da qualidade da água 2019**: sistema de abastecimento de Missal. 2019. Disponível em: <<http://relatorioqualidadeagua.sanepar.com.br/2019/302.pdf>>. Acesso em: 02 jan. 2018

SÃO PAULO. Conselho Estadual de Recursos Hídricos, Câmara Técnica de Águas Subterrâneas. **Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual**. Conselho Estadual de Recursos Hídricos, Câmara Técnica de Águas Subterrâneas; Claudia Varnier (coord.). - São Paulo: SIMA. p. 128, 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/324329843_Global_Status_of_Nitrate_Contamination_in_Groundwater_Its_Occurrence_Health_Impacts_and_Mitigation_Measures>. Acesso em: 19 jan. 2020.

SBANO, A. *et al.* Otimização de método cromatográfico para quantificação do Herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-d). **Acta Scientiae et Technicae**, v. 1, n. 2, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/ojs/index.php/ast/article/view/24>>. Acesso em: 02 jan. 2018.

SCHMITT, G. C. *et al.* Aspectos gerais e diagnóstico clínico laboratorial da intoxicação por paraquat. **J Bras Patol Med Lab**, v. 42, n. 4, p. 235-243, agosto 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1676-24442006000400003>>. Acesso em: 22 fev. 2022

SERRA, A. *et al.* Intoxicação por Paraquat - Artigo de revisão. **Acta Médica Portuguesa**, Lisboa, v. 16, p.25-32, 2003.

SILVA, T. M. *et al.* Degradation of 2,4-D herbicide by microorganisms isolated from brazilian contaminated soil. **Braz. J. Microbiol**, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 522-525, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822007000300026>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

SOARES, D.F. *et al.* Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Eng Sanit Ambient**, v. 22, n. 2, p. 277-284, 2017.

SONG, C. *et al.* Environmental Neurotoxic Pesticide Increases Histone Acetylation to Promote Apoptosis in Dopaminergic Neuronal Cells: Relevance to Epigenetic Mechanisms of Neurodegeneration. **Mol. Pharmacol.**, v. 77, p. 621-632, 2010.

SONG, C. *et al.* Paraquat induces epigenetic changes by promoting histone acetylation in cell culture models of dopaminergic degeneration. **NeuroToxicology**, v. 32, p. 586-595, 2011.

SYSGEO - Sysgeo Tecnologia, Sistemas e Consultoria. **SYSGEO - Sysgeo Tecnologia, Sistemas e Consultoria**. 2019. Disponível em: <<https://www.sysgeo.com.br>>. Acesso em: 19 abr. 2019.

TANKIEWICZ, M.; BIZIUK, M. Fast, sensitive and reliable multi-residue method for routine determination of 34 pesticides from various chemical groups in water samples by using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. **Analytical & Bioanalytical Chemistry**, v. 410, p. 1533-1550, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00216-017-0798-4>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

TONI, L. R. M. *et al.* Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, p. 829, 2006.

VANHEESBEEN, H. *et al.* *Epigenetic mechanisms in the development and maintenance of dopaminergic neurons*. **Development**, v. 140, p. 1159-69, 2013.

VARCA, L. M. *Pesticide residues in surface waters of Pagsanjan-Lumban catchment of Laguna de Bay, Philippines*. **Agric Water Manage**, v. 106, p. 35-41, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.08.006>>. Acesso em: 19 abr. 2019.

VIANA, D. B. *et al.* **Orientações Técnicas para Coleta, Acondicionamento e Transporte de Amostras de Água para o Consumo Humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2013. Disponível em: <<https://www.saude.gov.br/images/pdf/2014/julho/24/Proceds-e-progr-de-coleta-de---gua.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

VIGIAGUA - Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, 2011. **Boletim epidemiológico**, Brasília, v. 44, n. 10, 2013. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/images/pdf/2014/maio/09/Boletim-Epidemiol--gico-Monitoramento-de-agrot--xicos-na---gua-para-consumo-humano-no-Brasil-2011-.pdf>>. Acesso em: 10 mar 2018.

VILLALOBOS, J. U. G.; FAZOLLI, S. A. **Agrotóxicos: um enfoque multidisciplinar**. Maringá: Eduem, 2017.

WHO. **Emerging issues in water and infectious disease**. Geneva: World Health Organization. 2003. Disponível em: <[http://www.who.int/water sanitation health/publications/emergingissues/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/emergingissues/en/)>. Acesso em: 19 de jun. 2018

WOLANSKY, M.J.; HARRILL J.A. *Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: a critical review*. **Neurotoxicol Teratol**, v. 30, p. 55-78, 2008.

WU, M. *et al.* *Still Poisoning the Well: Atrazine Continues to Contaminate Surface Water and Drinking Water in the United States -*. **NRDC - The Natural Resources Defense Council**, 2010. Disponível em: <<http://www.nrdc.org/health/atrazine/files/atrazine10.pdf>>. Acesso em: 28 de jan. 2018.

YAMADA, T., CASTRO, P. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agronômicas. **Informações Agronômicas**, n. 119, p. 2-7, 2007.

ZANELLA, R. *et al.* Multiresidue Determination of Pesticides in Drinking Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry after Solid-Phase Extraction. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 20, n. 5, p. 918-925, 2009.

APÊNDICES

Apêndice A – Ficha usada nas coletas

 PPGBC Programa de Pós-Graduação em Biociências	PROJETO MISSAL	 LEIMA LABORATÓRIO DE ESTUDOS INTERDISCIPLINARES DO MEIO AMBIENTE
--	----------------------------------	--

DATA: DD/MM/AA

FICHA DE COLETA DE AMOSTRAS

Nome Ponto de coleta	Fonte(p oço, torneira...)	Localiz ação		Outras OBS.

Apêndice B – Procedimento aplicado para limpeza e descontaminação de vidrarias usadas nas atividades experimentais e frascos de coleta

7.2 Limpeza de vidrarias em geral

7.2.1 Lavagem padrão de laboratório

Colocar o sabão (Extran 2%- geral e Extran 20%-Agrotóxicos) e esfregar a vidraria (até formar bastante espuma) usando escova.

Enxaguar uma vez com água corrente e preencher seu volume todo com água da torneira.

Passar pelo ultrassom por 10 min a vidraria não volumétrica. Em hipótese nenhuma colocar a vidraria volumétrica (por exemplo: balão volumétrico, proveta, etc.).

Enxaguar a vidraria 10 vezes com água da torneira. Caso seja ponteira ou pipeta, enxaguar 30 vezes.

Passar pelo ultrassom por 10 min a vidraria não volumétrica, com seu volume completamente preenchido por água destilada (tipo 2). Em hipótese nenhuma colocar a vidraria volumétrica (por exemplo: balão volumétrico, proveta, etc.).

Enxaguar a vidraria 10 vezes com água destilada. Caso seja ponteira ou pipeta, enxaguar 30 vezes.

Retirar a maior quantidade possível de água antes de prosseguir com a próxima etapa.

Colocar as vidrarias não volumétricas dentro de uma bandeja e secar na estufa (própria para vidrarias) a 40 °C.

7.2.2 Banho em ácido nítrico (necessário somente para contaminantes como Agrotóxicos)

Encher completamente a vidraria com Ácido Nítrico 10% e deixar de molho por 2 horas, na capela de exaustão.

Enxaguar 10 vezes com água Ultra Pura (Tipo 1).

Deixar secar a temperatura ambiente caso seja vidraria volumétrica ou na estufa a 40°C se for vidraria não volumétrica.

7.3 Limpeza de vials, inserts e tampas

Todas as soluções a ser utilizadas no processo de lavagem devem ser colocadas até encher a vidraria, para garantir a completa remoção dos analitos.

7.3.1 Lavagem padrão de vials, inserts e tampas

- Vials:

Caso os vials tenham os nomes escritos com um marcador, aspergir Álcool Comercial ou Acetona P.A. para retirada das marcações. Caso tenha etiquetas, retirar completamente as etiquetas.

Lavar 10 vezes com água corrente.

- Tampas:

Lavar 10 vezes com água corrente.

- Inserts:

Colocar e descartar o detergente Extran 20% por 10 vezes, transferindo com uma pipeta de vidro o sabão, contido em um Becker.

Após esses procedimentos, colocar vials, tampas e inserts submersos em água e sabão, passar pelo ultrassom a 50°C por 30 min e deixar de molho até o dia seguinte.

7.3.2 Enxague de vials, inserts e tampas

- Tampas, vials e inserts:

Lavar 10 vezes com água corrente quente.

Lavar 10 vezes com água destilada, transferindo a água de um becker aos inserts com uma pipeta de vidro.

Após esses procedimentos, colocar tampas, vials e inserts em água ultrapura, no ultrassom a 50°C por 30 min.

Lavar 10 vezes com água ultrapura, transferindo a água de um becker aos inserts com uma pipeta de vidro.

Retirar a maior quantidade possível de água antes de prosseguir com a próxima etapa.

7.3.3 Banho de vials, inserts e tampas em ácido nítrico

Encher completamente as vidrarias com Ácido Nítrico 10% e deixar de molho por 2 h, posteriormente:

- Tampas e vials:

Lavar 10 vezes com água destilada

- Inserts:

Lavar 10 vezes com água ultrapura, transferindo a água de um becker aos inserts com uma pipeta de vidro.

Após esses procedimentos, secar as tampas na estufa a 40°C e os inserts e vials, contidos numa capsula de porcelana limpa, na estufa a 105°C. Em hipótese nenhuma colocar as tampas junto com os vials e inserts.

7.3.4 Lavagem com solventes orgânicos

Para finalizar o processo de limpeza é preciso usar solventes orgânicos para rinsar (limpar) os insert e vials. Na capela de exaustão.

- Inserts e vials:

Lave 3 vezes com Acetona grau UHPLC, transferindo o solvente de um becker aos inserts e vials com uma pipeta de vidro.

Lave 3 vezes com Hexano grau UHPLC, transferindo o solvente de um becker aos inserts e vials com uma pipeta de vidro.

OBS: Os solventes podem ser reutilizados. Não é necessário lavar as tampas com solventes orgânicos.

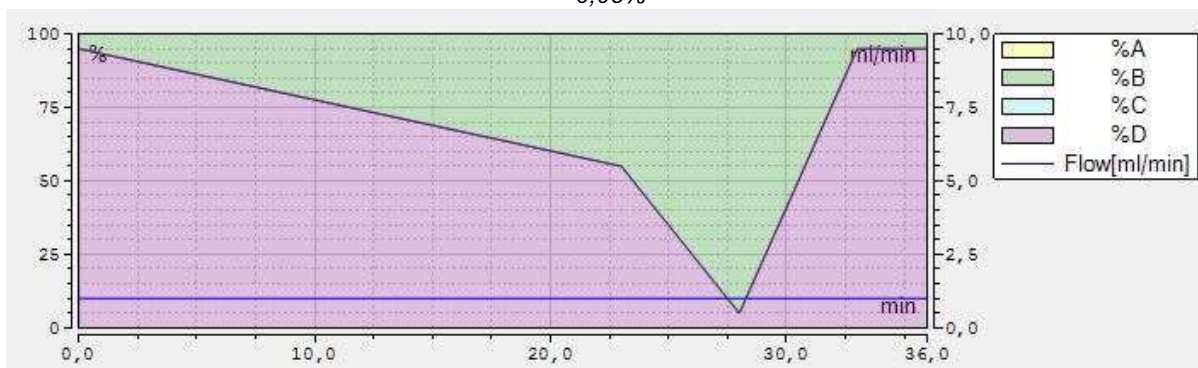
Apêndice C – Condições da eluição da fase móvel para separação do glifosato e AMPA

Figura 17. Print screen das configurações do gradiente, adicionadas no HPLC

No	Time	Flow [ml/min]	%B	%C	%D	Curve
1	0,000	Run				
2	0,000	1,000	5,0	0,0	95,0	5
3	23,000	1,000	45,0	0,0	55,0	5
4	28,000	1,000	95,0	0,0	5,0	5
5	33,000	1,000	5,0	0,0	95,0	5
6	36,000	1,000	5,0	0,0	95,0	5
7	New Row					
8	36,000	Stop Run				

Fonte: da autora, 2020.

Figura 18. Gradiente de eluição da fase móvel, no canal B: Acetonitrila e no Canal D: água acidificada 0,05%



Fonte: da autora, 2020.

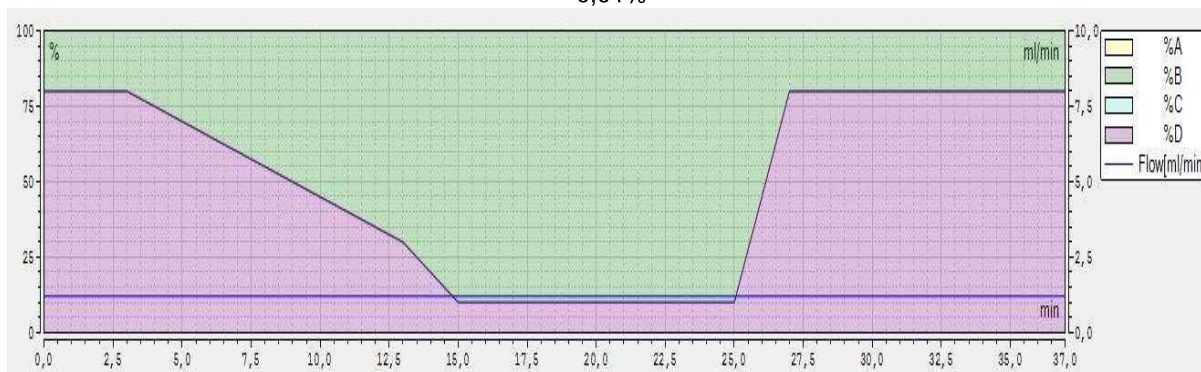
Apêndice D – Condições da eluição da fase móvel para separação do 2,4 D

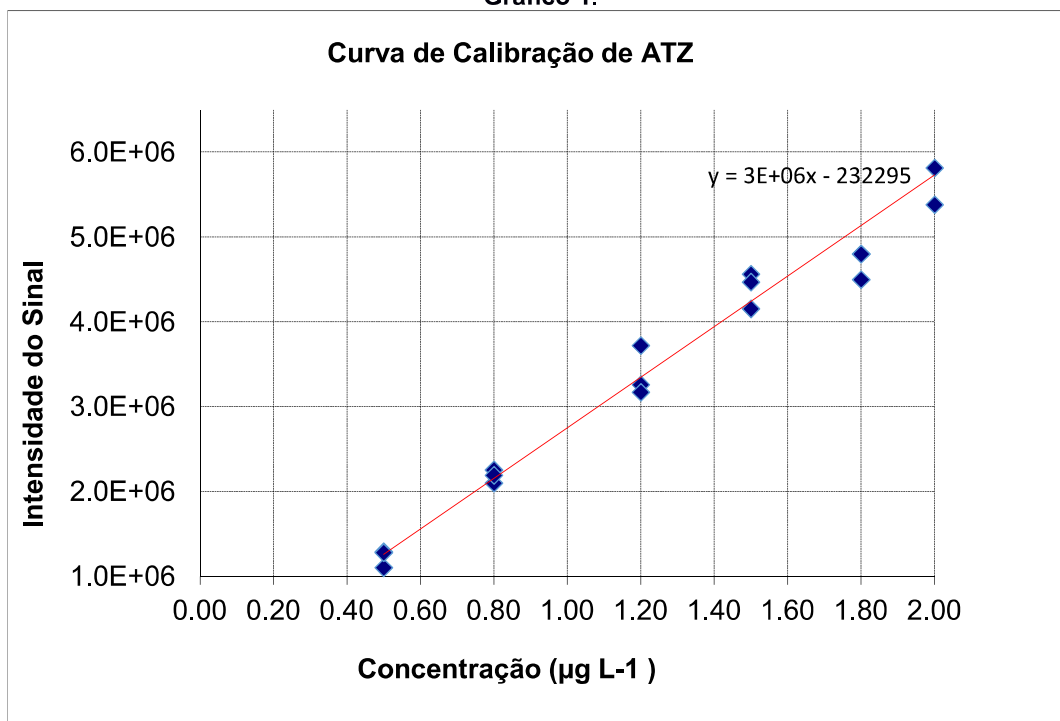
Figura 19. Print screen das configurações do gradiente, adicionadas no HPLC

No	Time	Flow [ml/min]	%B	%C	%D	Curve
1	0,000	Run				
2	0,000	1,200	20,0	0,0	80,0	
3	3,000	1,200	20,0	0,0	80,0	
4	13,000	1,200	70,0	0,0	30,0	
5	15,000	1,200	90,0	0,0	10,0	
6	25,000	1,200	90,0	0,0	10,0	
7	27,000	1,200	20,0	0,0	80,0	
8	37,000	1,200	20,0	0,0	80,0	
9	New Row					
10	37,000	Stop Run				

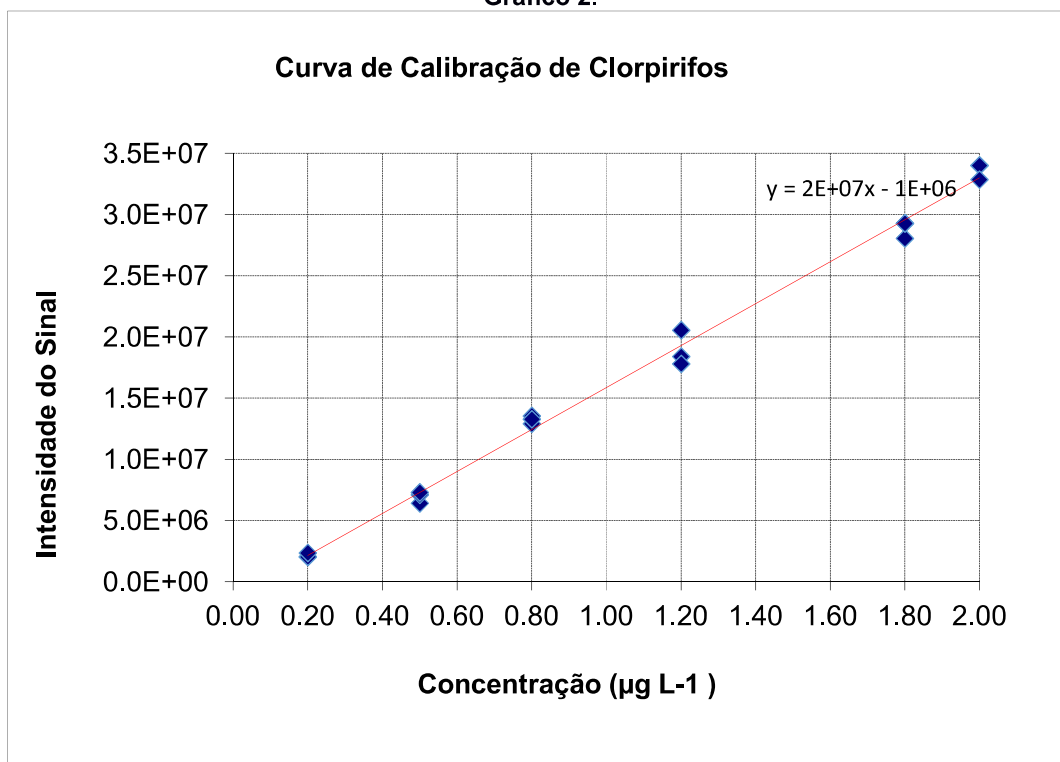
Fonte: da autora, 2020.

Figura 20. Gradiente de eluição da fase móvel, no canal B: Acetonitrila e no Canal D: água acidificada 0,01%



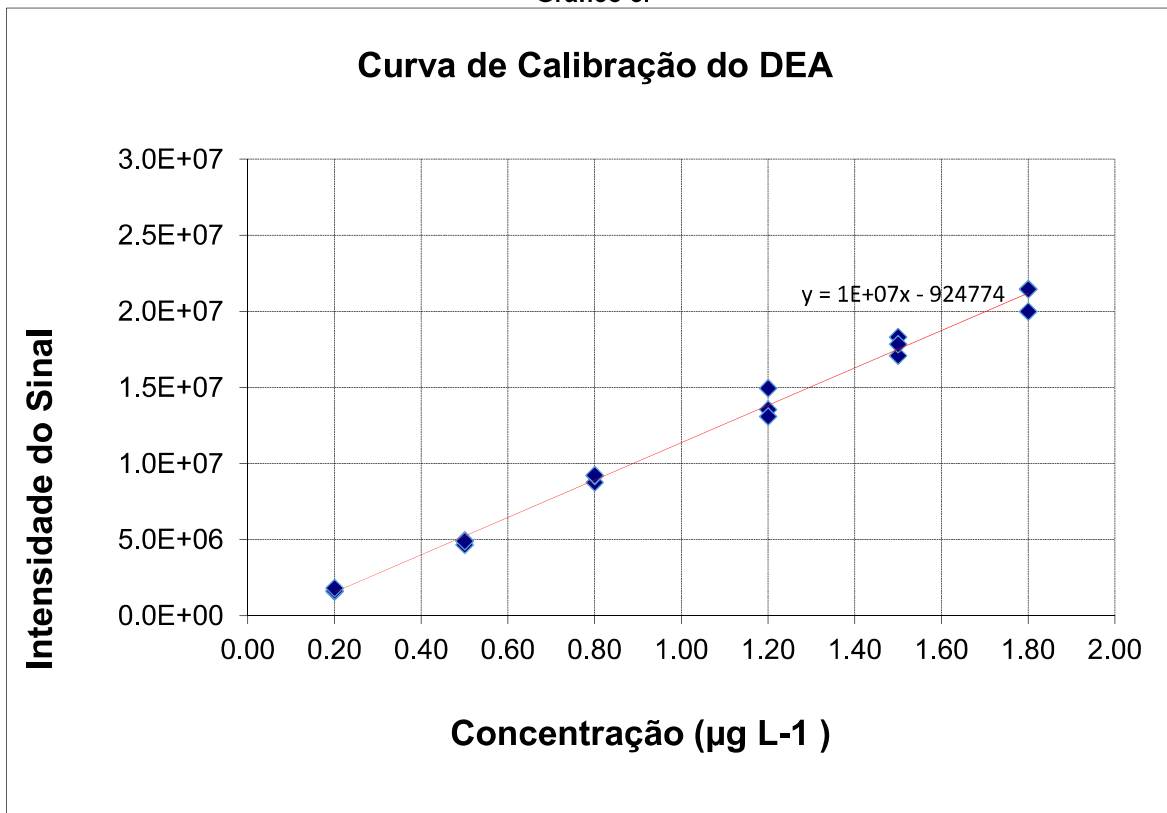
Apêndice E – Curvas analíticas utilizadas na quantificação dos analitos**Gráfico 1.**

Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 2.

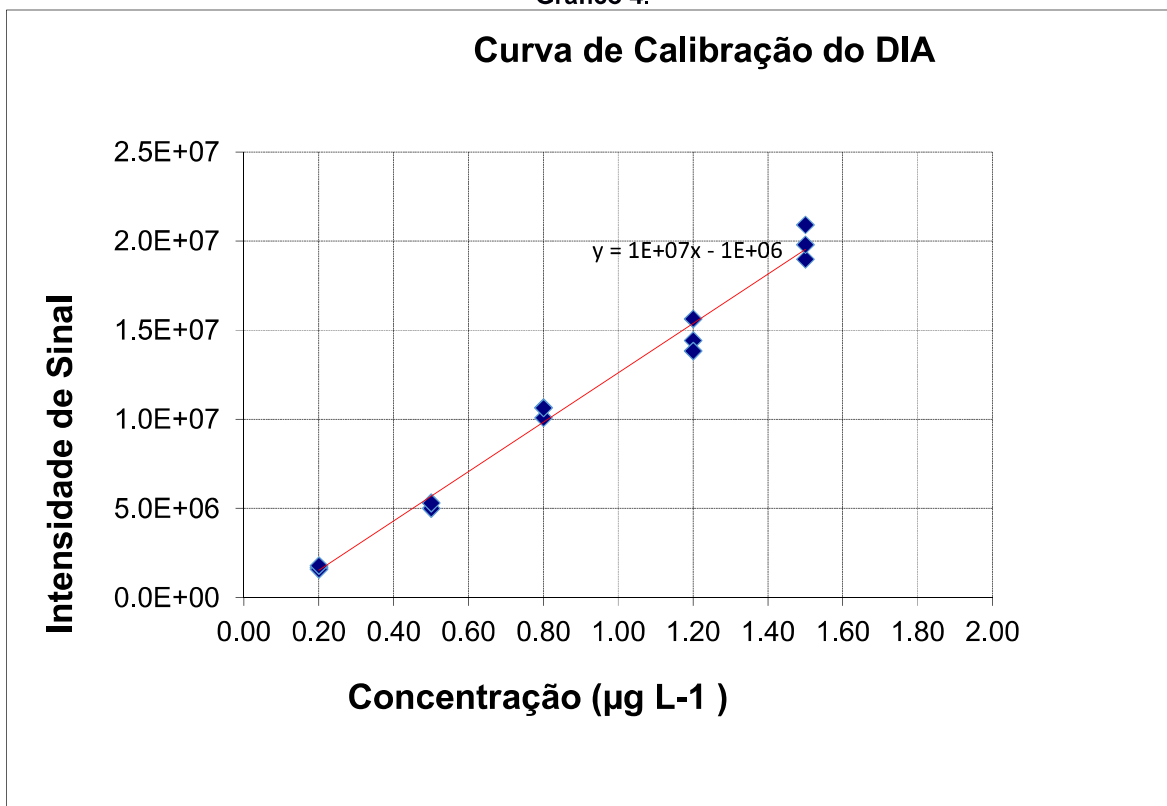
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 3.



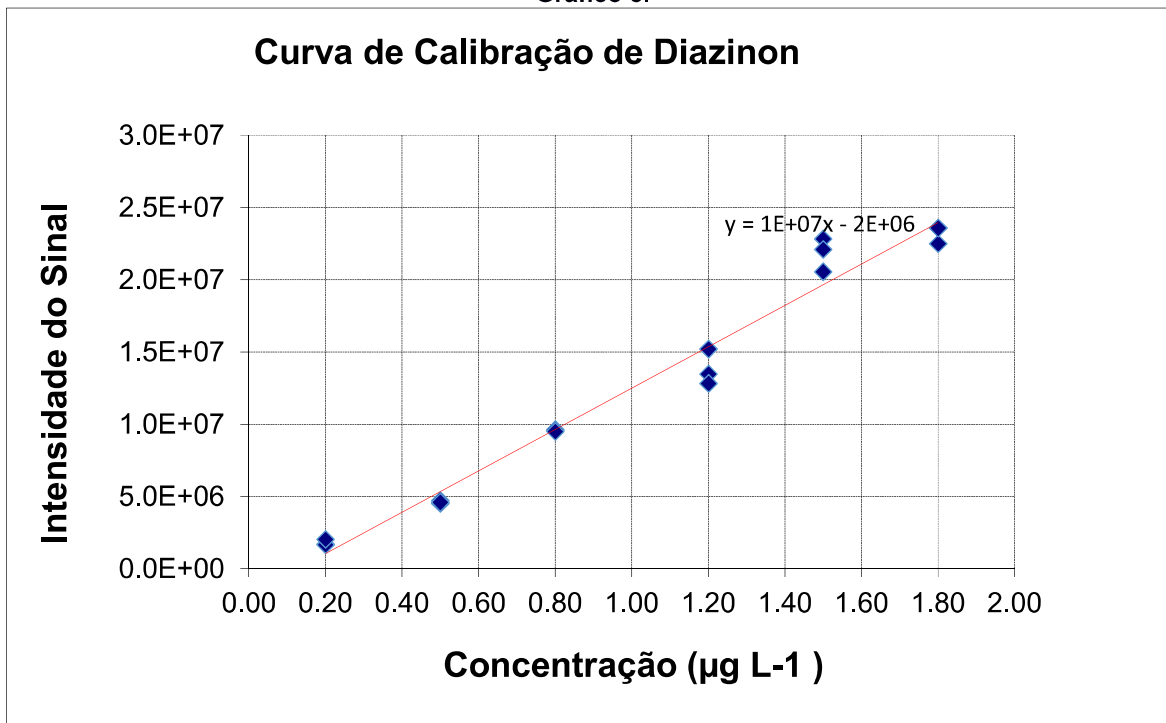
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 4.



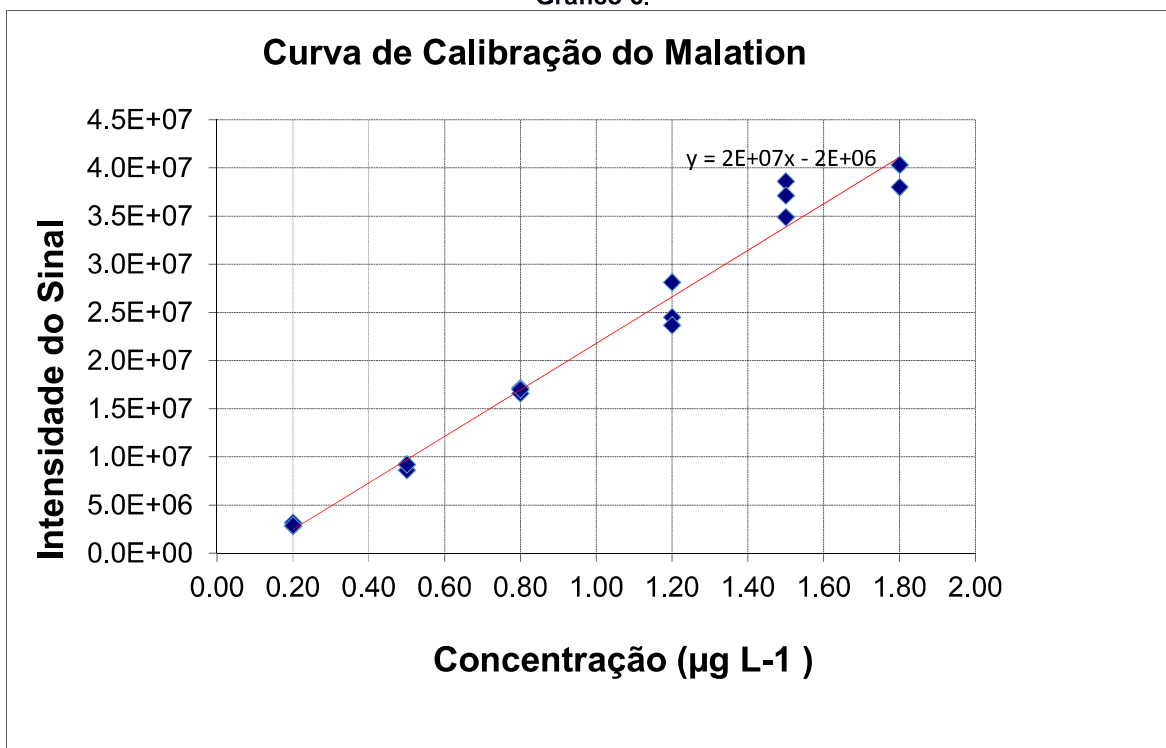
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 5.



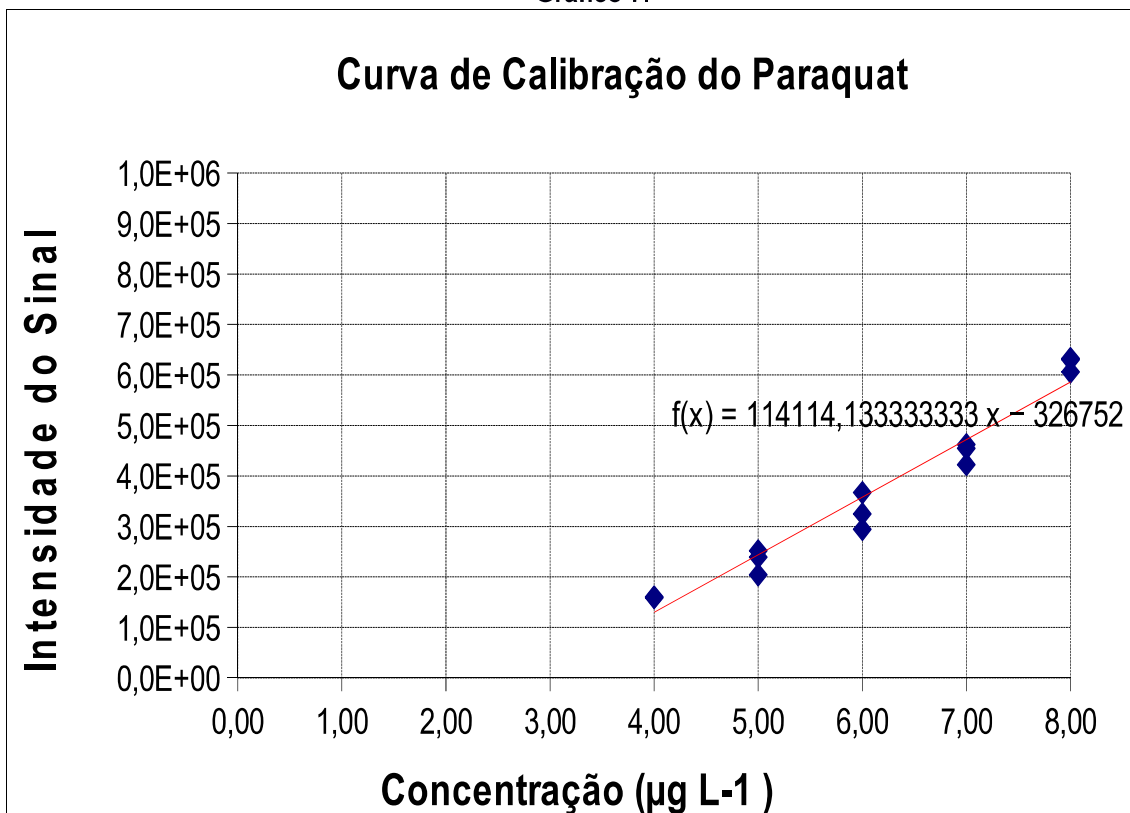
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 6.



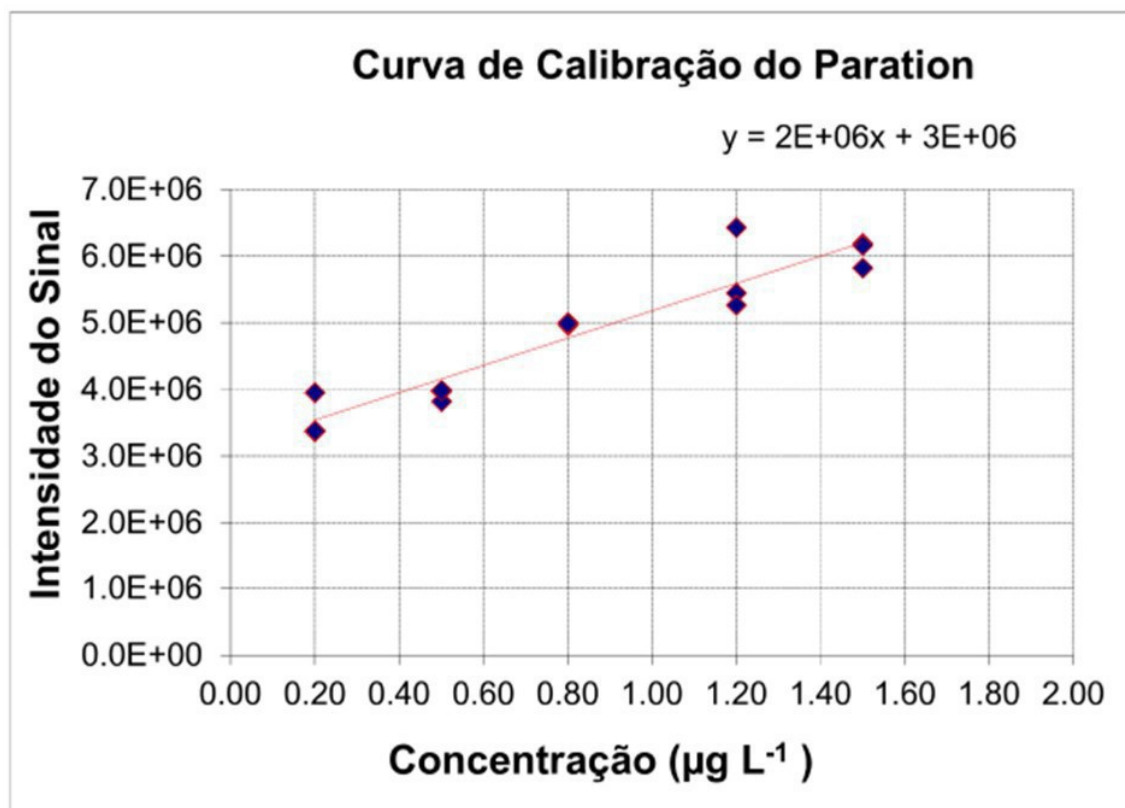
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 7.



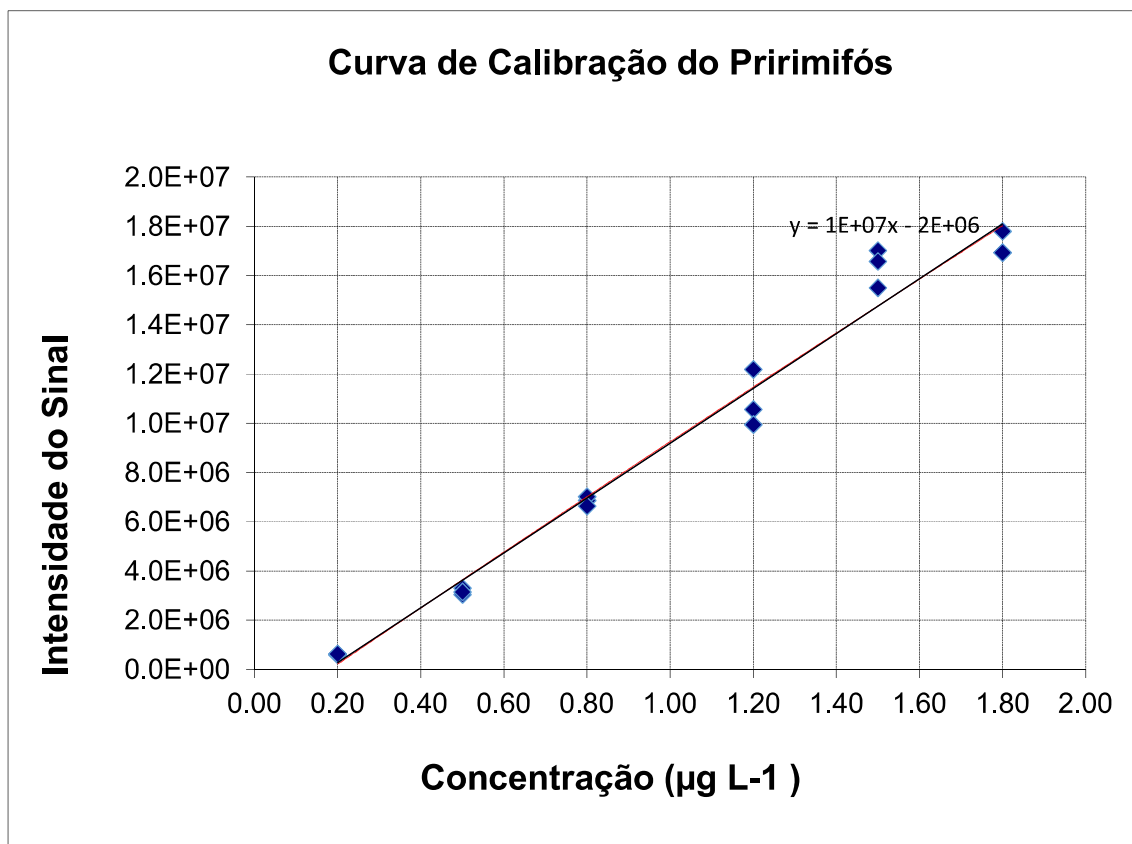
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 8.



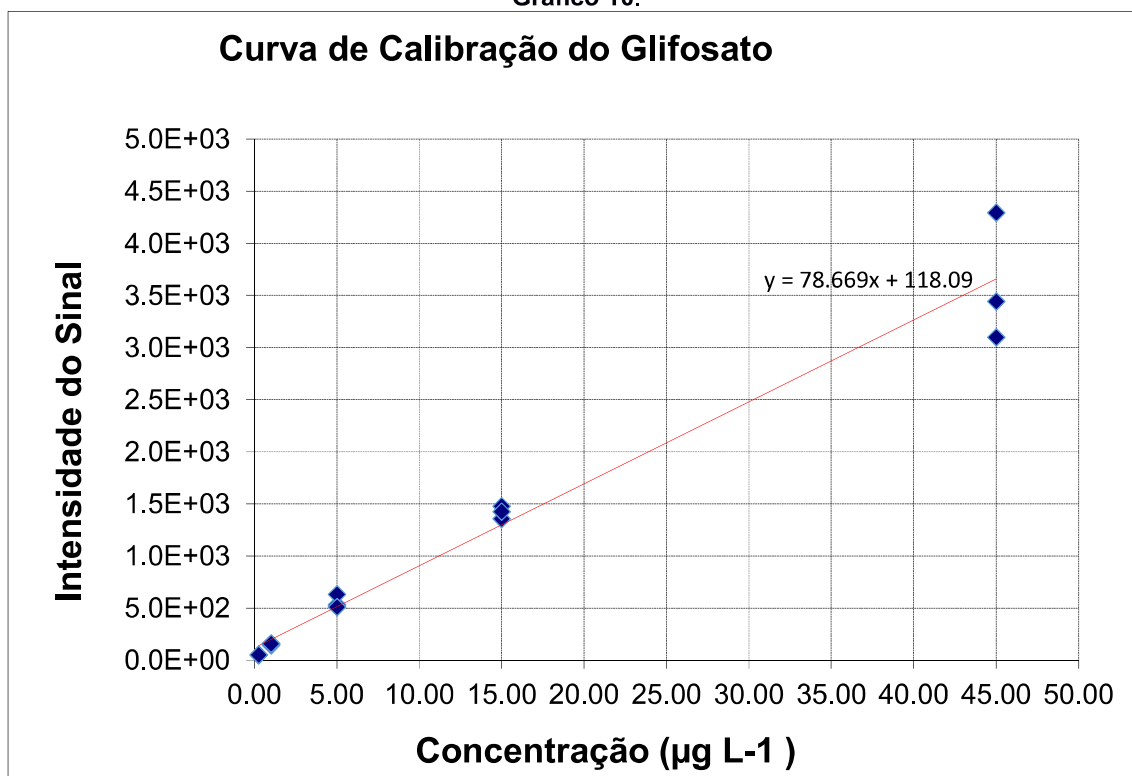
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 9.



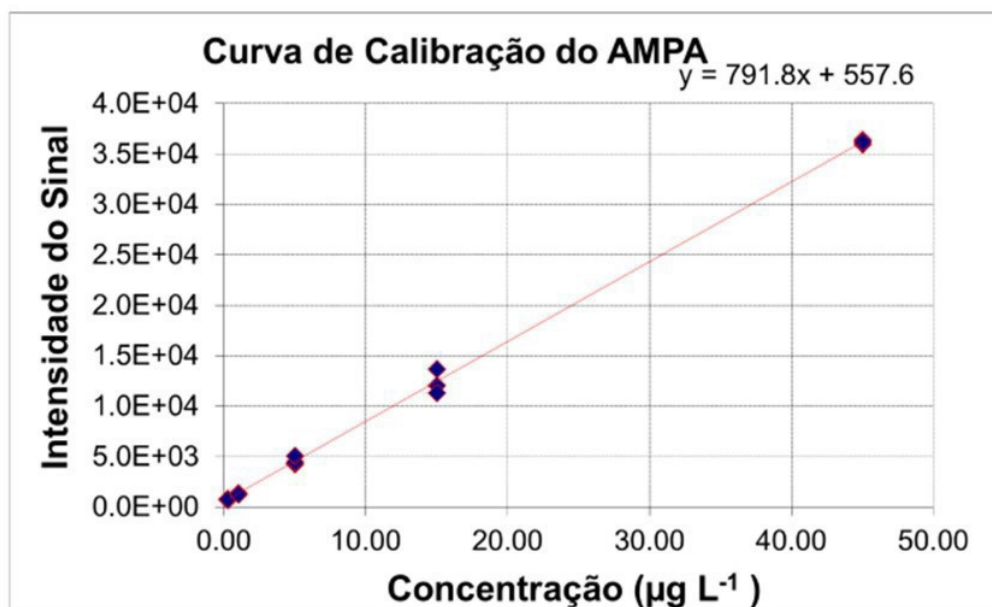
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 10.

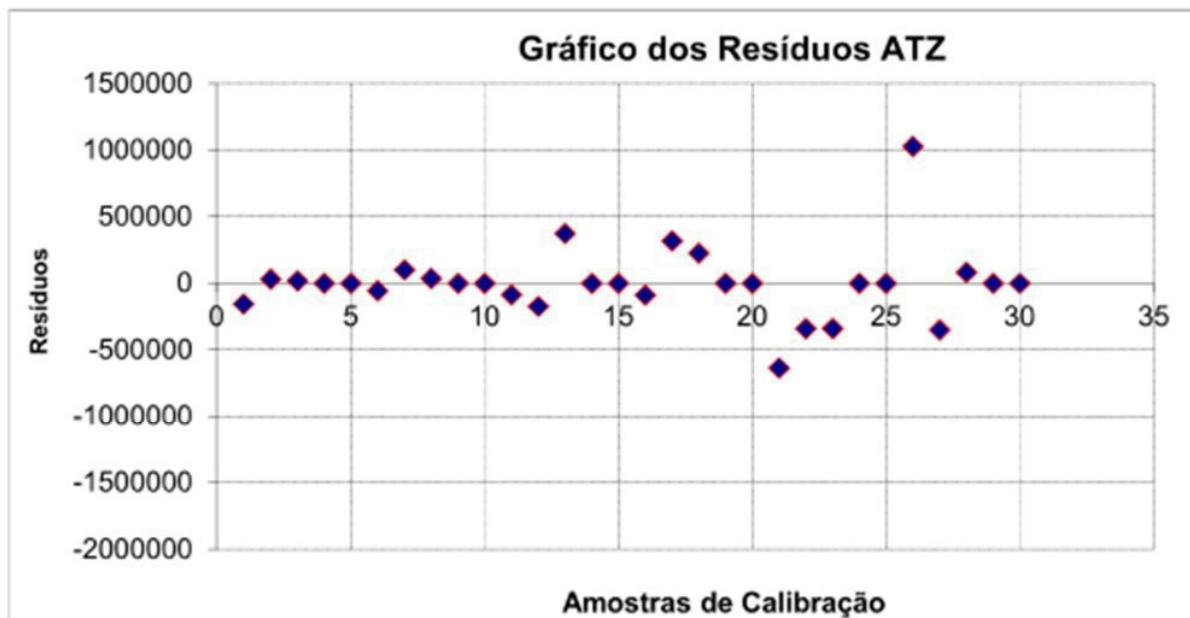


Fonte: da autora, 2020.

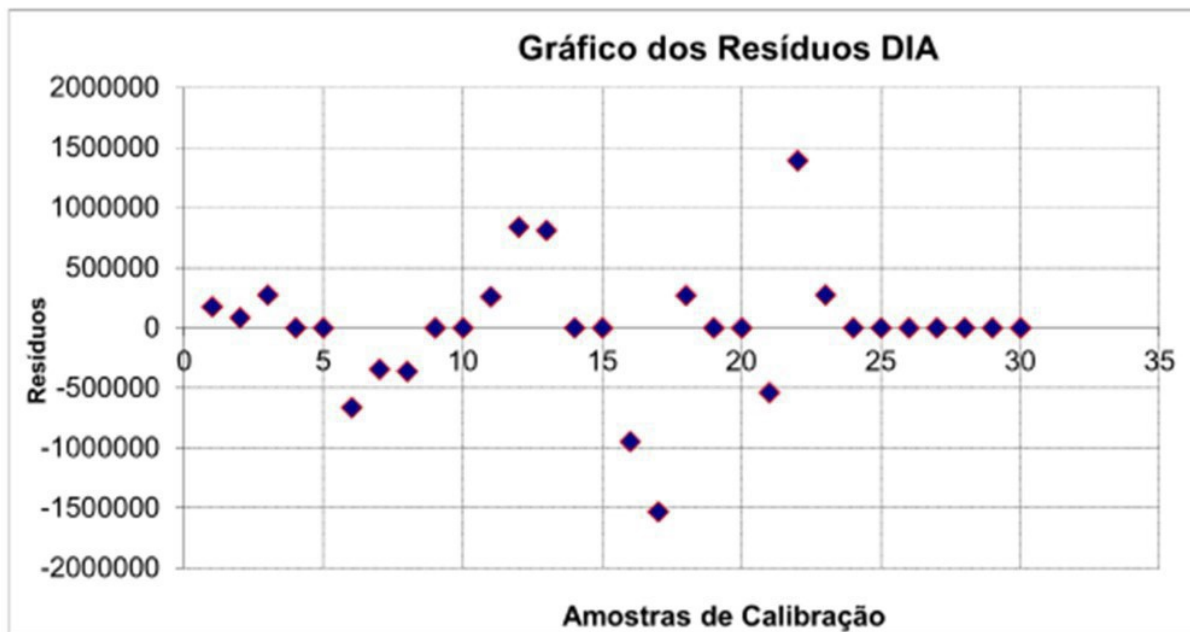
Gráfico 11.



Fonte: da autora, 2020.

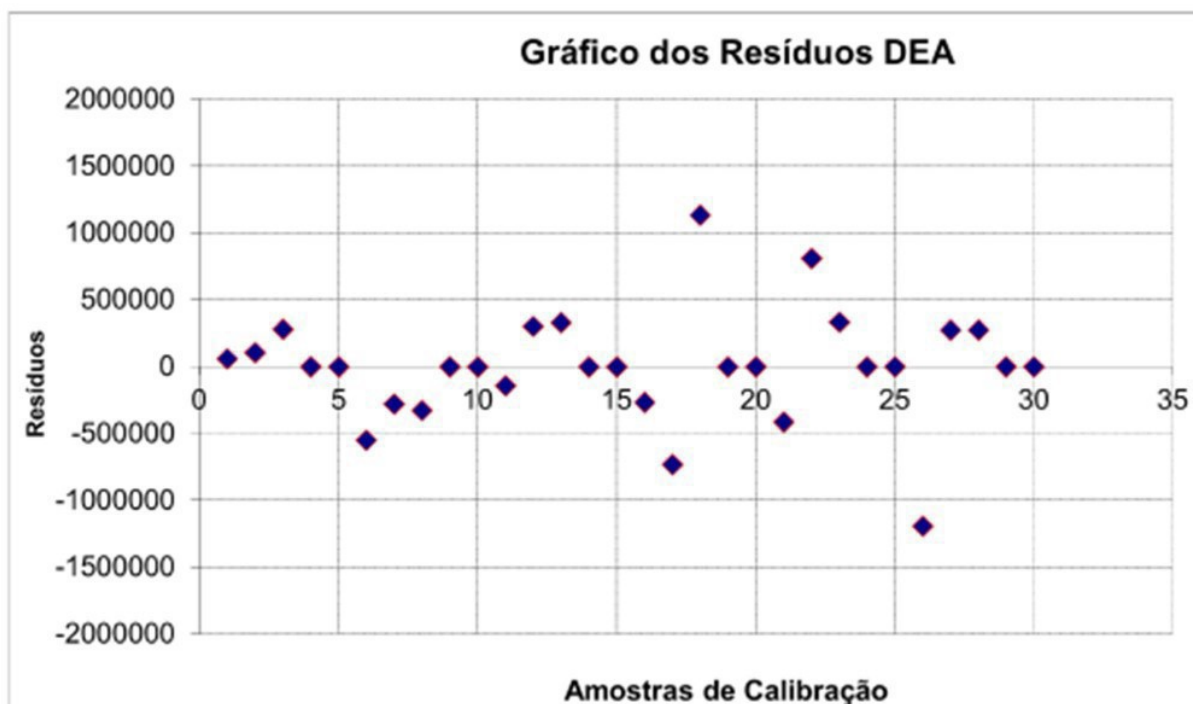
Apêndice F – Gráficos dos Resíduos**Gráfico 12.**

Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 13.

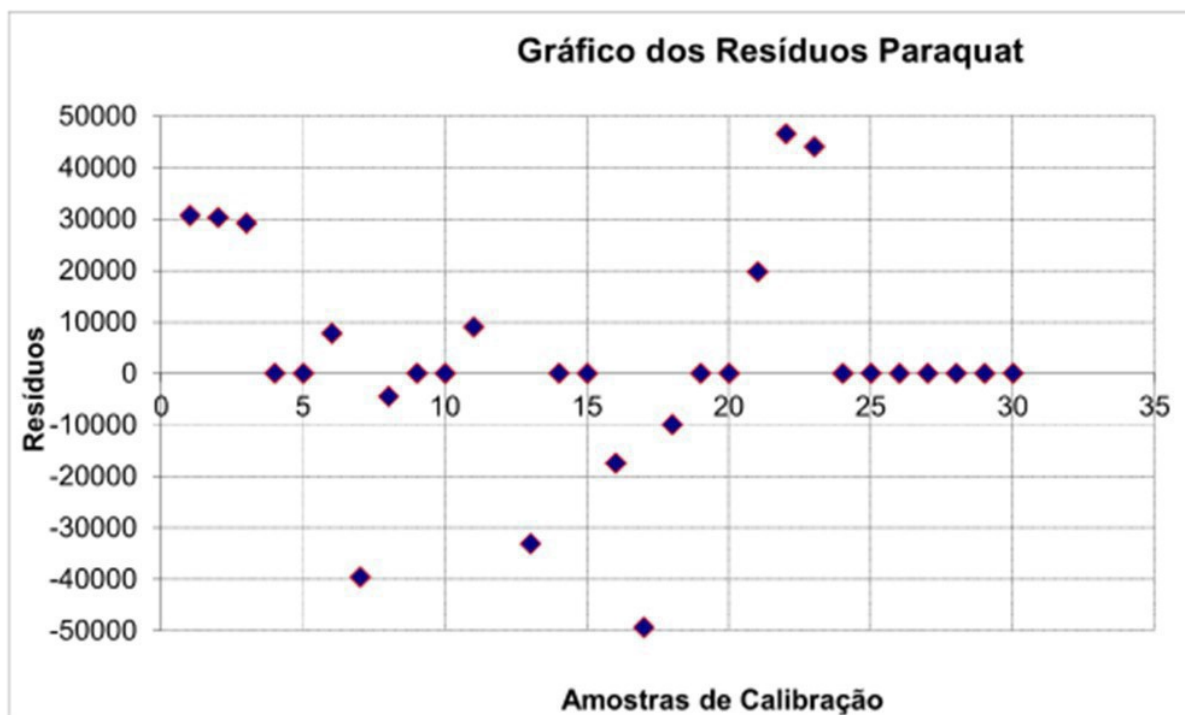
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 14.



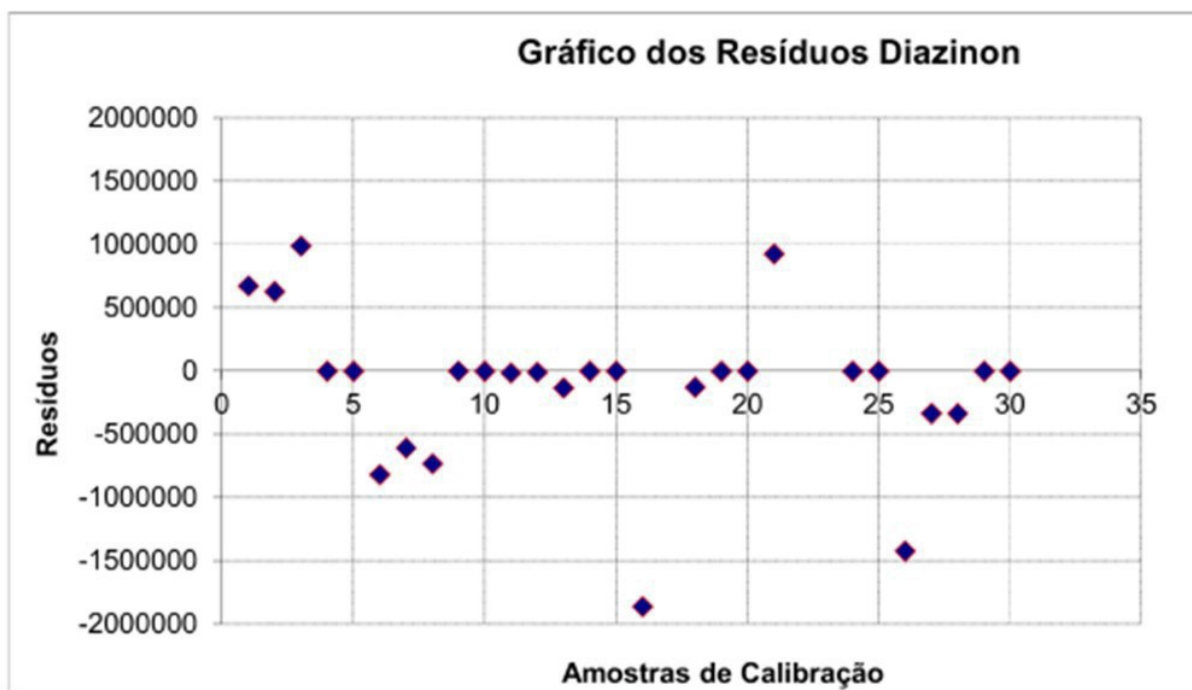
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 15.



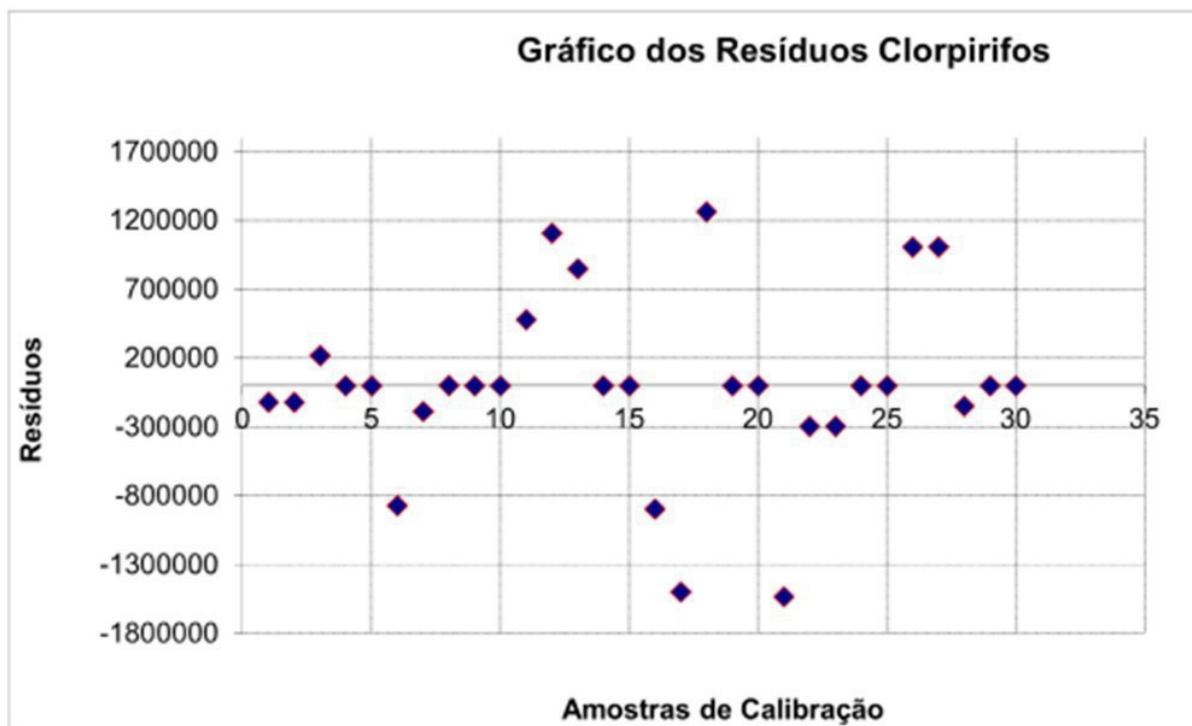
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 16.



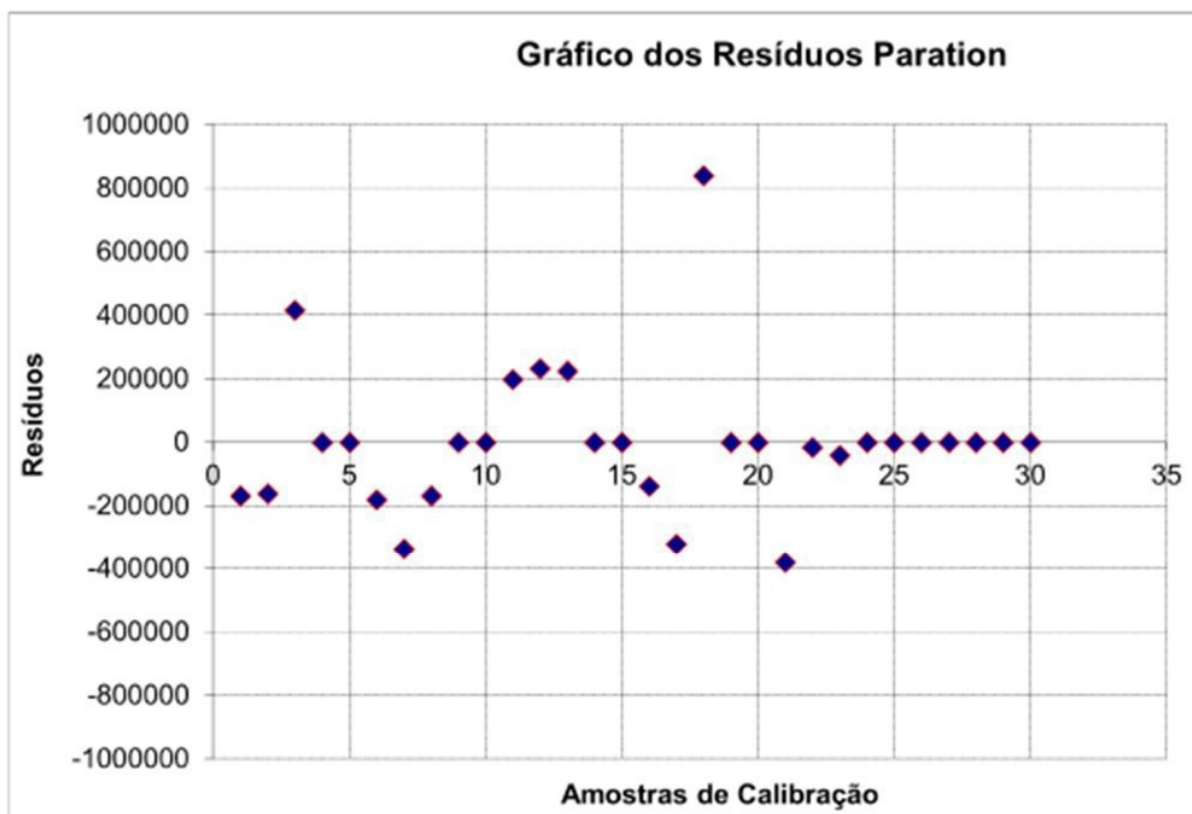
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 17.



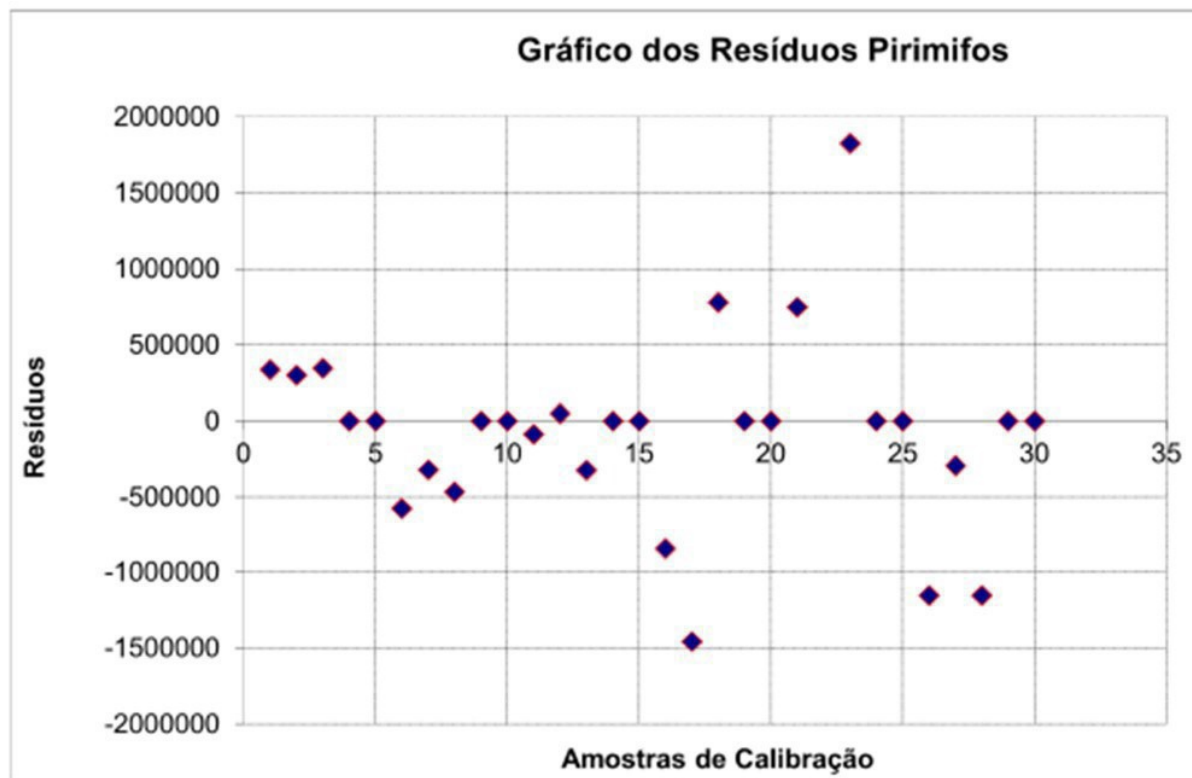
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 18.



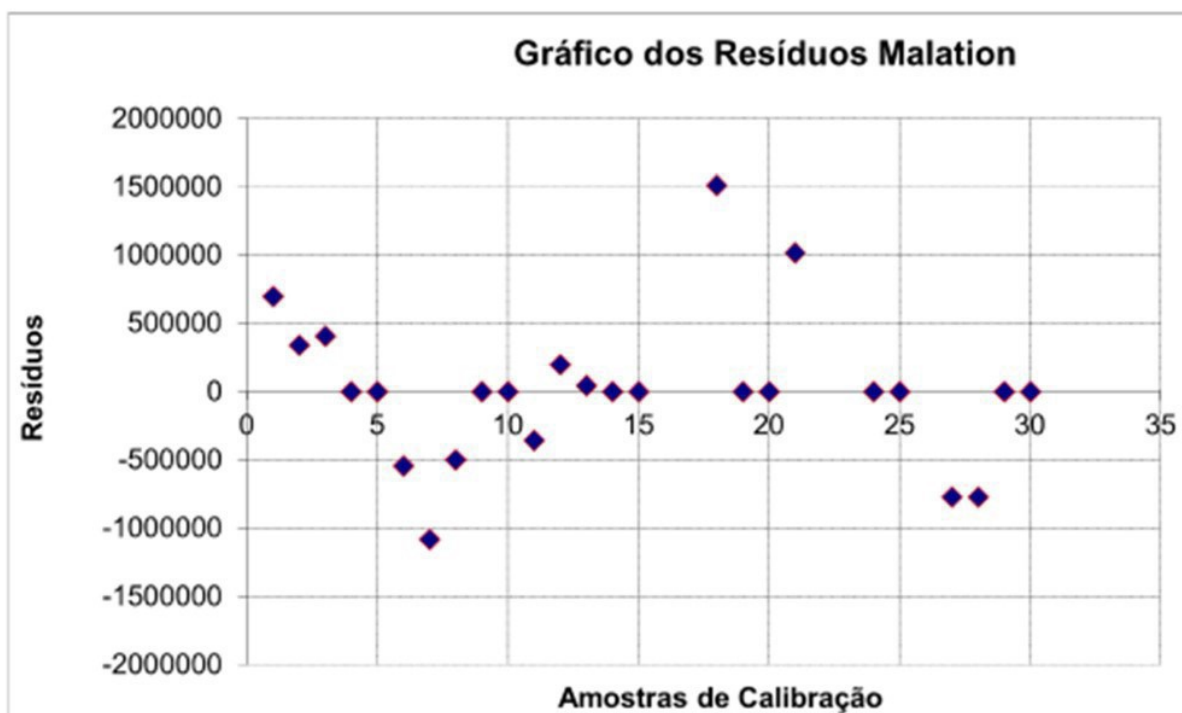
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 19.



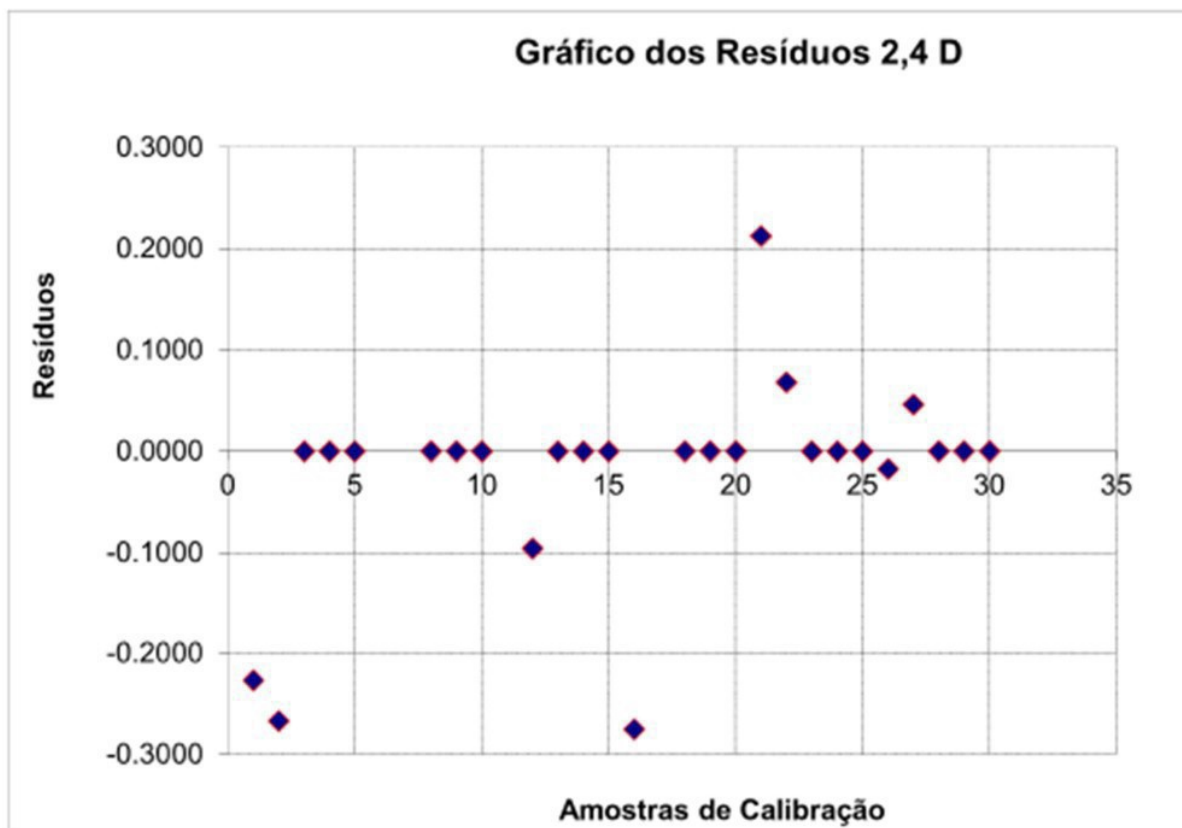
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 20.



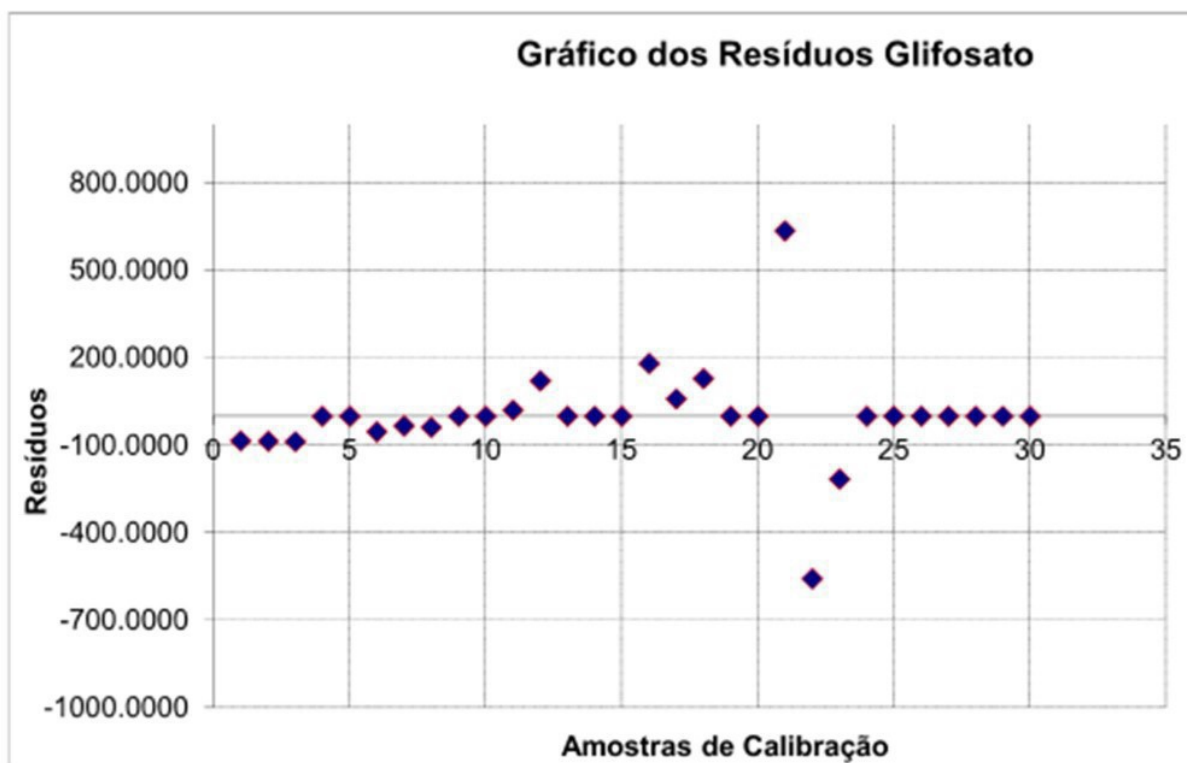
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 21.



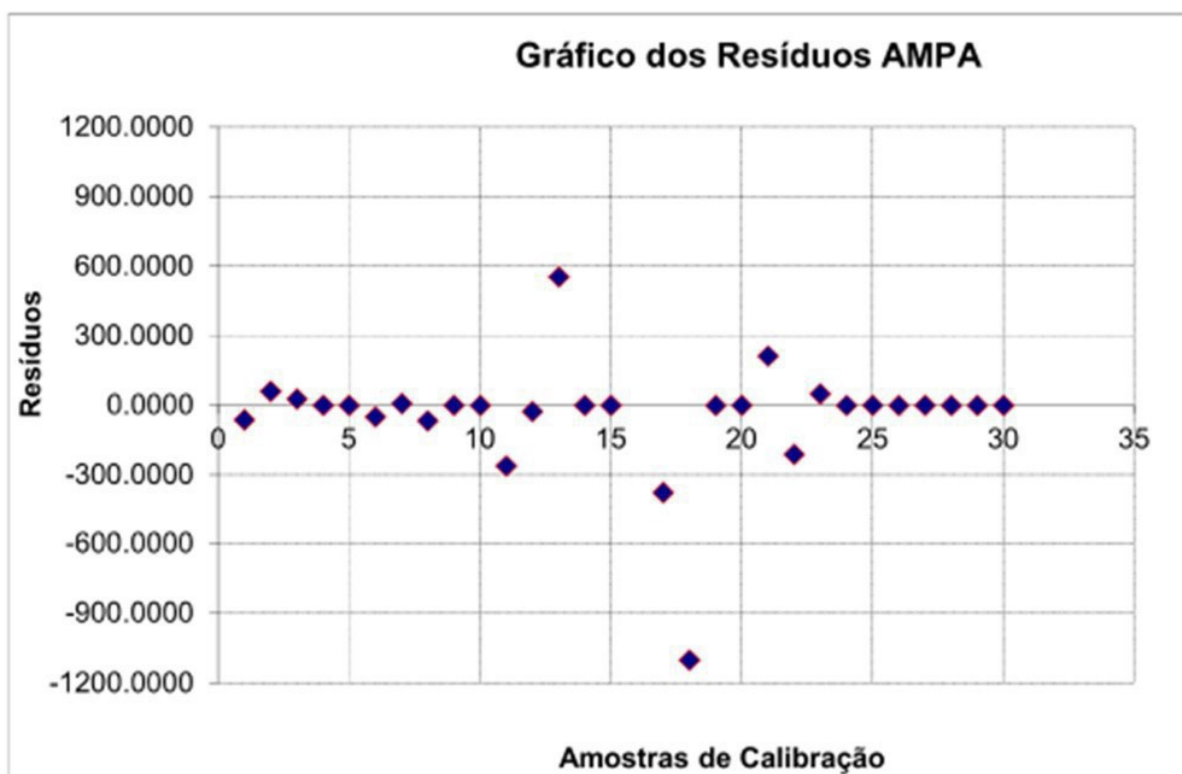
Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 22.



Fonte: da autora, 2020.

Gráfico 23.



Fonte: da autora, 2020.

Apêndice G – Tabelas do DPR para cada curva analítica

Tabela 15. 2,4 D

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)
0,1	8,11
0,5	0,77
1,0	17,12
2,0	10,16
5,0	0,63
10,0	0,14

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 16. GLY e Ampa

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)	
	Glifosato	Ampa
0,25	8,38	2,25
1,0	2,99	6,63
5,0	9,11	11,65
15,0	9,71	4,28
45,0	0,59	17,02

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 17. ATZ

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)
0,5	8,60
0,8	3,62
1,2	8,71
1,5	4,86
1,8	3,67
2,0	11,79

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 18. DEA

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)
---------------------------------------	---------

0,2	6,89
0,5	2,98
0,8	2,93
1,2	7,01
1,5	3,47
1,8	4,04

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 19. DIA

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)
0,2	5,62
0,5	3,44
0,8	3,13
1,2	6,29
1,5	4,87

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 20. Clorpirifos

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)
0,2	9,11
0,5	6,61
0,8	2,37
1,2	7,66
1,8	2,47
2,0	1,98

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 21. Diazinon, Malation e Pirimifós

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)		
	Diazinon	Malation	Pirimifós
0,2	10,89	6,43	3,92

0,5	2,29	3,60	4,01
0,8	0,73	1,69	2,76
1,2	8,87	9,34	10,61
1,5	5,31	5,09	4,78
1,8	2,70	3,42	2,88

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 22. Paration

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)
0,2	9,39
0,5	2,40
0,8	0,35
1,2	10,92
1,5	3,36

Fonte: da autora, 2020.

Tabela 23. Paraquat

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)
4,0	0,50
5,0	10,62
6,0	11,13
7,0	4,69
8,0	2,38

Fonte: da autora, 2020.

ANEXOS

Anexo A – Imagens de satélite para cada ponto de amostragem e seu entorno

Figura 21. Visualização do Ponto de coleta P1 e seu entorno



Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 22. Visualização do Ponto de coleta P2 e seu entorno



Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 23. Visualização do Ponto de coleta P3 e seu entorno



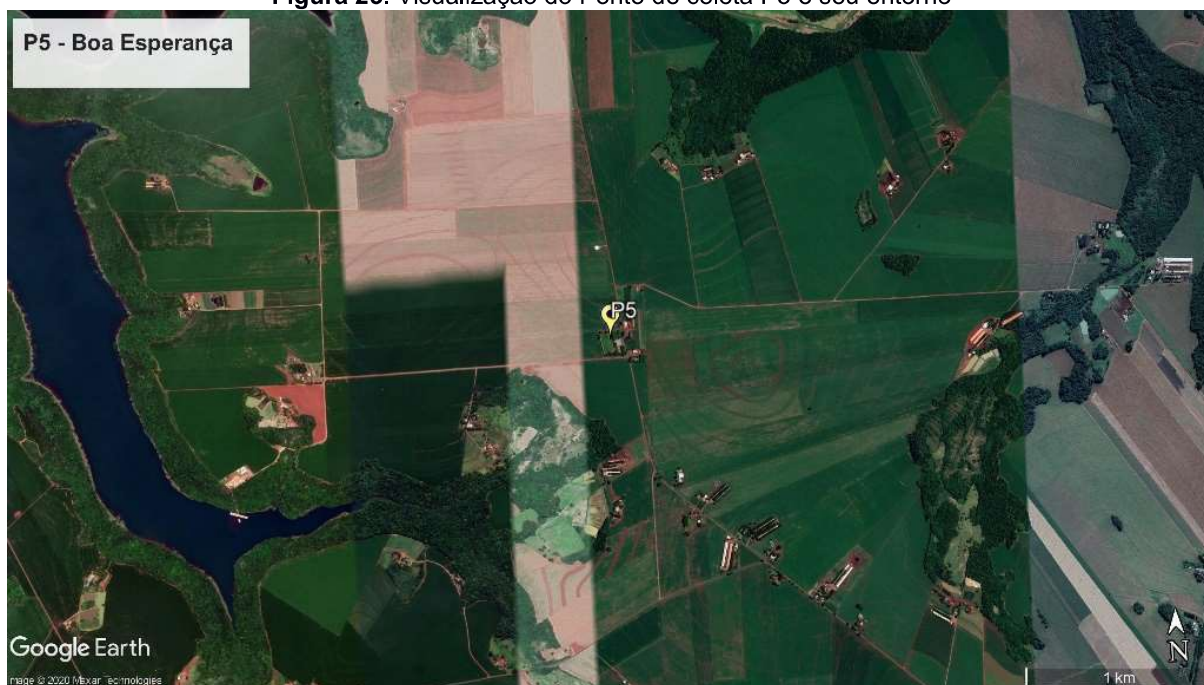
Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 24. Visualização do Ponto de coleta P4 e seu entorno



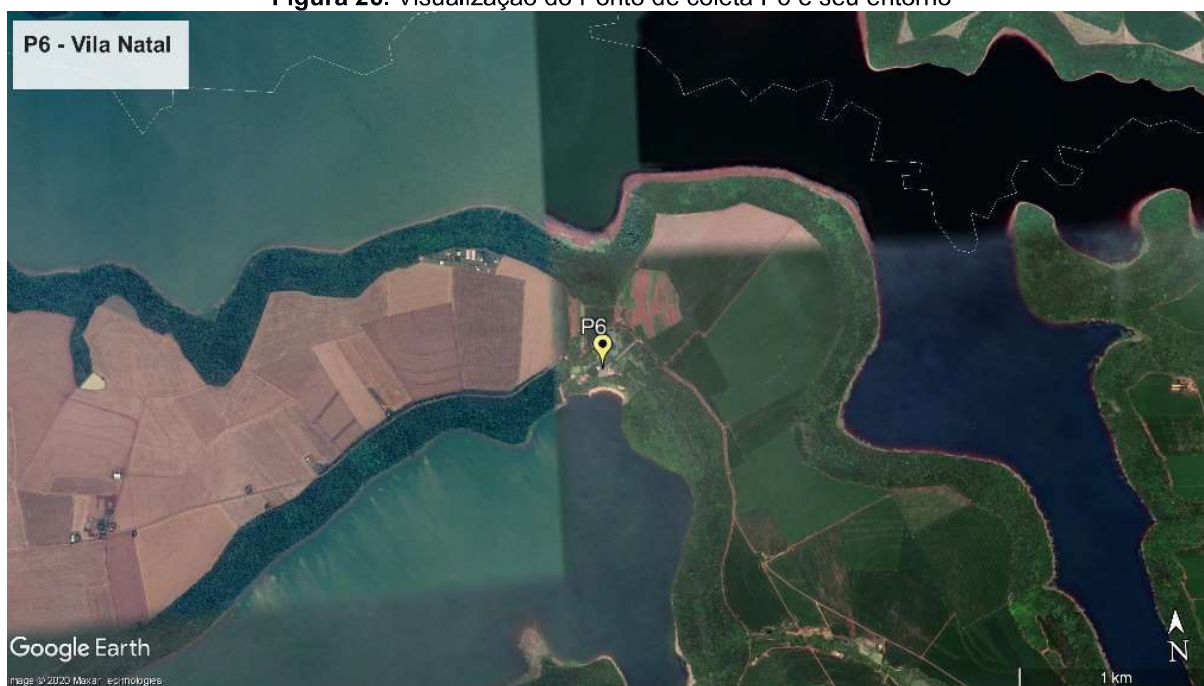
Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 25. Visualização do Ponto de coleta P5 e seu entorno



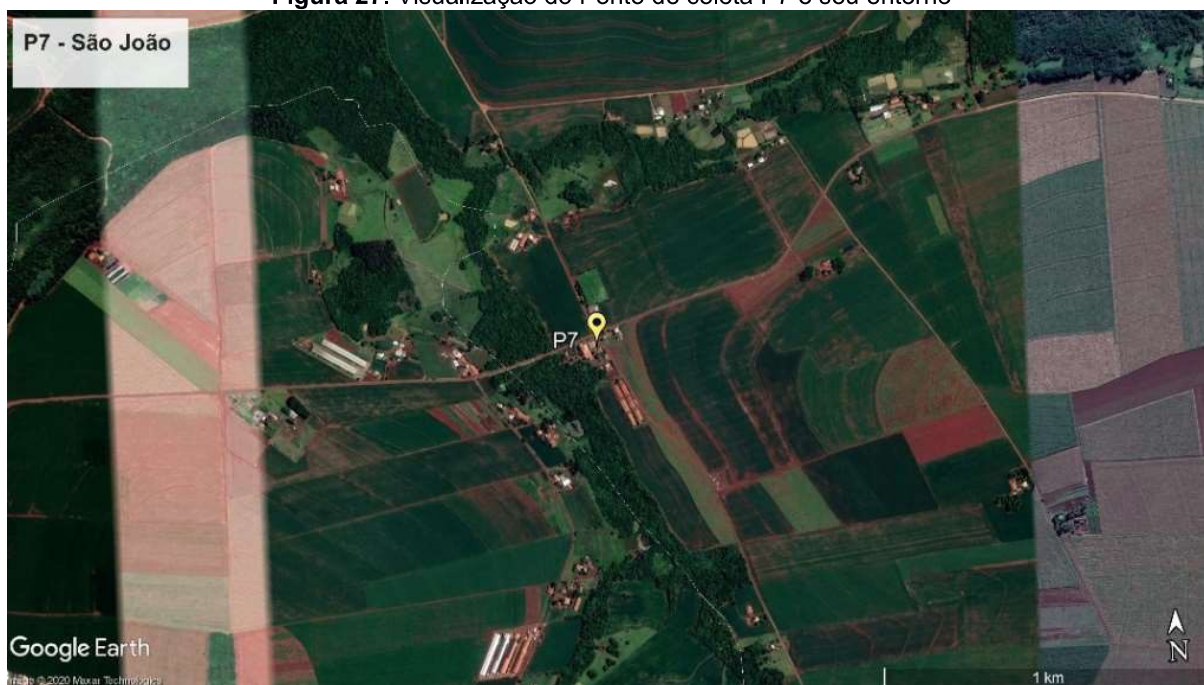
Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 26. Visualização do Ponto de coleta P6 e seu entorno



Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 27. Visualização do Ponto de coleta P7 e seu entorno



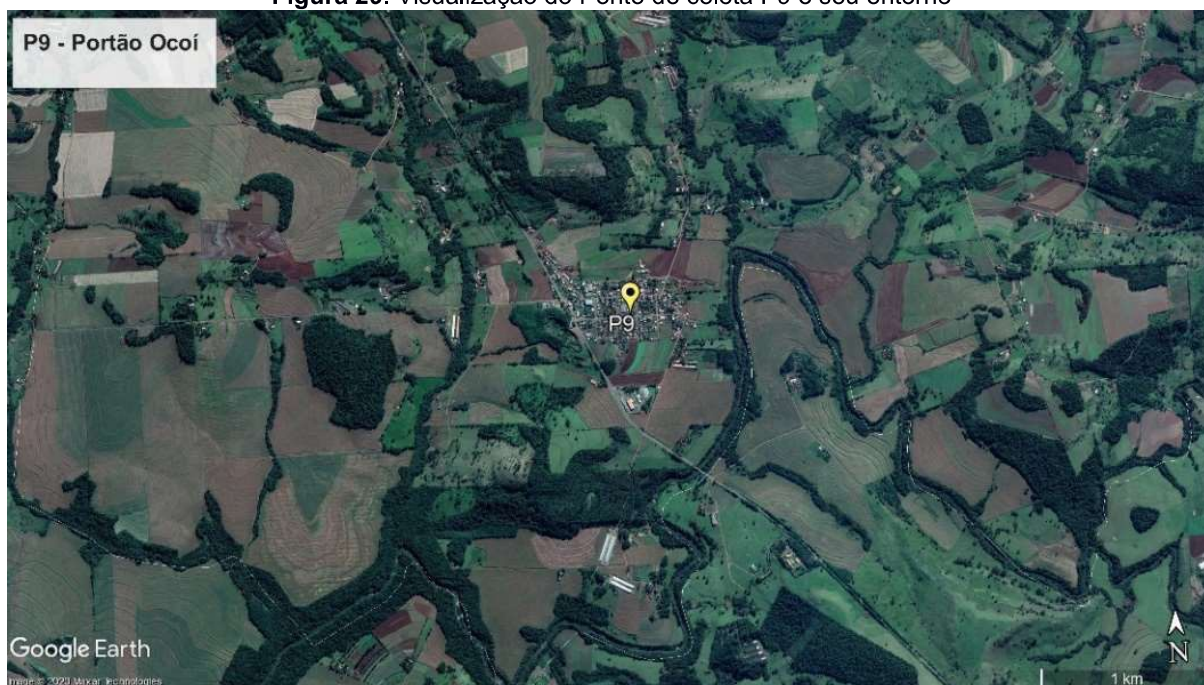
Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 28. Visualização do Ponto de coleta P8 e seu entorno



Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 29. Visualização do Ponto de coleta P9 e seu entorno



Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.

Figura 30. Visualização do Ponto de coleta P10 e seu entorno



Fonte: adaptado pela autora de *Google Earth*, 2020.