



FURG

Tese de Doutorado

**AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS E
DA QUALIDADE DA ÁGUA DA LAGOA MIRIM E
AFLUENTES**

Marília Guidotti Corrêa

PPGQTA

**Rio Grande, RS - Brasil
2023**

AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS E DA QUALIDADE DA ÁGUA DA LAGOA MIRIM E AFLUENTES

por

MARÍLIA GUIDOTTI CORRÊA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2023

Ficha Catalográfica
Catalogação na Fonte: Bibliotecária Rita Moraes CRB 10/2506

Ficha Catalográfica

C824a Corrêa, Marília Guidotti.

Avaliação da ocorrência de agrotóxicos e da qualidade da água da lagoa Mirim e afluentes. / Marília Guidotti Corrêa – 2023.

171f.

Tese (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande/RS, 2023.

Orientador: Dr. Ednei Gilberto Primel

1. Agrotóxicos 2. Água superficial 3. Contaminação 4. Área agrícola 5. Bacia hidrográfica internacional I. Primel, Ednei Gilberto II. Título.

CDU 66

Catalogação na Fonte: Bibliotecária Rita Moraes CRB 10/2506

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e
Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Defesa de Tese

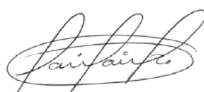
Avaliação da Ocorrência de Agrotóxicos e da Qualidade da Água da Lagoa
Mirim e Afluentes

Elaborada por

Marília Guidotti Corrêa

Como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química

Comissão Examinadora



Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel (FURG)
(Presidente-Orientador)



Dra. Sergiane Caldas Barbosa (FURG)



Prof. Dr. Ítalo Braga de Castro (UNIFESP)



Prof. Dr. Osmar Damian Prestes (UFSM)



Dr. Jean Lucas de Oliveira Arias (FURG)

Rio Grande, 18 de janeiro de 2023.

"O ser humano é parte da natureza, e sua guerra contra a natureza é inevitavelmente uma guerra contra si mesmo."

(Rachel Carson)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ednei, pela confiança em mim depositada e pelos ensinamentos compartilhados.

À Sergiane, pela paciência e disponibilidade em transmitir seus conhecimentos nas inúmeras vezes que a ela recorri, me auxiliando muito na realização desse trabalho.

À amiga Natiele Kleeman por me apresentar o LACOM, por me ajudar nas disciplinas que cursamos juntas e, principalmente, pela amizade e bons momentos compartilhados.

Às colegas de trabalho Francine e Erika pela compreensão de minhas ausências e pela parceria e amizade.

Ao professor Gilberto Collares, pelo apoio enquanto gestor da Agência da Lagoa Mirim e como meu coorientador.

Aos colegas de trabalho Reginaldo e Lucas pelo apoio nas coletas de amostras.

Ao Gabriel pela ajuda na confecção dos mapas e nas análises estatísticas.

A todos os colegas de trabalho da Agência de Desenvolvimento da Lagoa Mirim, que comigo conviveram nestes últimos anos e contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Aos colegas do LACOM, pelos ótimos momentos compartilhados e por todo o aprendizado e auxílio prestado.

Aos professores, técnicos e alunos do LARP pelo auxílio na realização de parte deste trabalho e por toda hospitalidade enquanto estive em Santa Maria.

Aos membros da banca de qualificação e da defesa: Prof. Dr. Ítalo Castro, Profa. Dra. Liziara Cabreira, Dr. Jean Arias, Prof. Dr. Osmar Prestes e Dra. Sergiane Barbosa pelas sugestões e contribuições.

Aos professores do PPGQTA pela contribuição na minha formação.

Ao professor Ítalo Castro pelo auxílio nas análises estatísticas.

Aos meus pais que, apesar de todas as dificuldades, nunca mediram esforços para que eu pudesse estudar.

À minha filha, pelo apoio, pela companhia durante as escritas e principalmente pela compreensão dos meus momentos de ausência.

Ao meu namorado pelo companheirismo, incentivo e por me ouvir sempre que precisei.

Ao meu irmão, cunhada, sobrinhos, tias, tios e primos pelo constante incentivo e carinho ao longo dessa caminhada, em especial à Cíntia, minha irmã de coração, por toda a amizade e parceria.

Agradeço a Deus por tornar todo esse processo de aprendizado possível.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 HIPÓTESES.....	5
4 REVISÃO DA LITERATURA.....	6
4.1 Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo	6
4.2 Lagoa Mirim e Taim	10
4.3 Distrito de irrigação do Chasqueiro.....	12
4.4 Agrotóxicos	13
4.4.1 Definição e classificação.....	13
4.4.2 Agrotóxicos no Brasil.....	16
4.4.3 Destino e implicações ambientais	17
4.5 Ocorrência de agrotóxicos em água superficial	19
4.6 Preparo de amostras e determinação de compostos orgânicos em água	24
4.7 Índice de Qualidade de Água (IQA) e parâmetros físico-químicos e microbiológicos de qualidade de água.....	26
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	31
5.1 Seleção dos analitos para o estudo	31
5.2 Amostragem.....	33
5.2.1 Lagoa Mirim e afluentes	33
5.2.2 Distrito de irrigação do Chasqueiro	35

5.3	Preparo das amostras.....	37
5.4	Instrumentação	38
5.5	Reagentes, Solventes e Materiais	39
5.6	Preparo das Soluções Analíticas	40
5.7	Condições cromatográficas.....	46
5.8	Validação do método empregando SPE e LC-MS/MS para determinação de agrotóxicos	47
5.8.1	Limites de detecção e limite de quantificação	47
5.8.2	Curva analítica e linearidade	48
5.8.3	Exatidão	48
5.8.4	Precisão	49
5.9	Efeito matriz	50
5.10	Controle de qualidade nas determinações	50
5.11	Caracterização físico-química das águas.....	51
5.12	Índice de Qualidade da água (IQA).....	53
5.13	Tratamento de resíduos	54
5.14	Análise estatística	54
6	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	56
6.1	Analitos selecionados	56
6.2	Validação do método	58
6.2.1	Limites de detecção e quantificação	58
6.2.2	Efeito Matriz	62
6.2.3	Curva analítica e faixa de trabalho	63
6.2.4	Exatidão e precisão.....	65
6.3	Ocorrência de agrotóxicos em amostras de água e avaliação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos	70
6.3.1	Lagoa Mirim e afluentes	70
6.3.1.1	Distribuição espaço-temporal de agrotóxicos na Lagoa Mirim e afluentes.....	73
6.3.1.2	Avaliação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos na Lagoa Mirim e afluentes.....	82
6.3.2	Distrito de Irrigação do Chasqueiro	88

6.3.2.1 Distribuição espacial de agrotóxicos no Distrito de Irrigação do Chasqueiro	96
6.3.2.2 Análise de correlação	97
6.3.2.3 Análise temporal da ocorrência de agrotóxicos no Distrito de Irrigação do Chasqueiro	101
7 CONCLUSÕES	104
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
10 APÊNDICE	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Mapa da divisão hidrográfica segundo o Conselho Nacional de Recursos Hídricos.....	7
Figura 2 - Regiões Hidrográficas do Estado do Rio Grande do Sul.	8
Figura 3 - Bacia hidrográfica Mirim -São Gonçalo e Lagoa Mirim.	11
Figura 4 - Distrito de irrigação do Chasqueiro.....	13
Figura 5 – Número de publicações por ano encontrados empregando as palavras chaves “ <i>occurrence</i> ”, “ <i>pesticides</i> ”, “ <i>surface water</i> ”.	20
Figura 6 - Mapa de uso do solo da Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo.	32
Figura 7 - Levantamento de dados para escolha dos analitos.	33
Figura 8 - Localização geográfica dos pontos amostrais na Lagoa Mirim e afluentes. .	34
Figura 9 - Localização geográfica dos pontos amostrais no distrito de Irrigação do Chasqueiro.....	36
Figura 10 - Esquema do procedimento utilizado neste estudo para extração e pré-concentração de resíduos de agrotóxicos em água.....	38
Figura 11 - Concentração total de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes.....	73
Figura 12 - Mapa de uso do solo na Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo com demarcações e pontos de coleta.	75
Figura 13 - Comparação entre a concentração de agrotóxicos entre áreas agrícolas e urbanas.	77
Figura 14 - Concentração total de compostos representada em classes de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes.	79
Figura 15 - Concentração total de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes e pluviosidade média mensal.....	80
Figura 16 - Mapa de uso do solo da bacia hidrográfica do rio Chasqueiro.	97
Figura 17 - Correlação de Sperman entre parâmetros físico-químicos e agrotóxicos detectados em amostras de água superficial do Distrito de Irrigação do Chasqueiro...	99
Figura 18 - Concentração total de herbicidas (18a), fungicidas (18b) e inseticidas (18c) ($\mu\text{g L}^{-1}$), em amostras de água do Distrito de Irrigação do Chasqueiro.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais de diferentes países e respectivas concentrações encontradas (ng L^{-1}).....	22
Tabela 2 - Descrição e georreferenciamento dos pontos de amostragem da Lagoa Mirim e afluentes	35
Tabela 3 - Descrição e georreferenciamento dos pontos de amostragem do Distrito de Irrigação do Chasqueiro	36
Tabela 4 - Classe, grupo químico, pureza dos padrões sólidos e propriedades físico-químicas dos compostos em estudo	41
Tabela 5 - Gradiente de eluição utilizado na separação dos compostos por LC-MS/MS	46
Tabela 6 - Critério de aceitação para recuperação	49
Tabela 7 - Critério de aceitação para repetibilidade e reprodutibilidade.....	50
Tabela 8 - Métodos utilizados na determinação dos parâmetros físico-químicos estudados em amostras de água superficial	52
Tabela 9 - Classificação dos valores de IQA para o estado do Rio Grande do Sul...54	
Tabela 10 – Compostos informados na pesquisa de comercialização e uso de agrotóxicos.....	56
Tabela 11 - Limites de detecção e quantificação instrumental e do método	59
Tabela 12 – Coeficientes das equações das retas das curvas analíticas no solvente e no extrato e efeito matriz (EM).	63
Tabela 13 - Recuperação (%) e RSD (%) obtidos para avaliação da exatidão ($n = 3$) e precisão do método por SPE para amostras de água de superfície em termos de repetibilidade ($n = 3$) e reprodutibilidade ($n = 3$).....	67
Tabela 14 - Agrotóxicos encontrados em águas superficiais da Lagoa Mirim e afluentes e seus respectivos valores mínimos, máximos, média e frequência.....	72
Tabela 15 - Avaliação mensal dos compostos mais frequentemente detectados em cada classe de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes.....	81
Tabela 16 - Resultados dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos determinados nas águas superficiais da Lagoa Mirim e afluentes e seus respectivos valores máximos, média e limite estabelecido pela legislação vigente.	85

Tabela 17 - Índice de Qualidade de Água (IQA) das águas superficiais da Lagoa Mirim e afluentes.....	87
Tabela 18 - Agrotóxicos encontrados em águas superficiais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro e seus respectivos valores mínimos, máximos, média e frequência no período de amostragem.	91
Tabela 19 - Concentração \pm desvio padrão (ng L^{-1}) de agrotóxicos em amostras de águas superficiais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro.	92
Tabela 20 - Resultados de vazão e dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos determinados nas águas superficiais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. ALM – Agência de Desenvolvimento da Lagoa Mirim
2. ANA – Agência Nacional das Águas
3. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
4. APCI - Ionização Química a Pressão Atmosférica, do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*
5. AWQI - Índice Aditivo de Qualidade da Água, do inglês *Additive Water Quality Index*
6. BHMSG – Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo
7. C18 – Sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, octadecilsilano
8. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
9. CNRH – Conselho Nacional dos Recursos Hídricos
10. CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
11. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
12. DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
13. DLLME - Microextração líquido-líquido dispersiva, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*
14. dSPE - Extração em fase sólida dispersiva, do inglês *dispersive Solid Phase Extraction*
15. EM – Efeito matriz
16. EQA – Escola de Química e Alimentos
17. GC - Cromatografia gasosa, do inglês *Gas Chromatography*
18. GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectrometry Detector*
19. GC-MS/MS - Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas sequencial, do inglês *Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry*
20. GUS - Pontuação de Ubiquidade das Águas Subterrâneas, do inglês *Groundwater Ubiquity Score*

21. HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*
22. INMET - Instituto Nacional de Meteorologia
23. INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
24. IQA – Índice de qualidade da água
25. Koc - Coeficiente de partição do carbono orgânico
26. Kow - Coeficiente de partição octanol-água
27. K-S - Kolmogorov-Smirnov
28. KW - Kruskal - Wallis
29. LACOM – Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos e Metais
30. LARP - Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas
31. LC – Cromatografia Líquida, do inglês *Liquid Chromatography*
32. LC-MS/MS – Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas, do inglês *Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry*
33. LLE - Extração Líquido-Líquido, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*
34. LM - Lagoa Mirim
35. LMR - Limite máximo de resíduos
36. LOD – Limite de Detecção, do inglês *Limit of Detection*
37. LODi - Limite de detecção instrumental
38. LODm - Limite de detecção do método
39. LOQ – Limite de Quantificação, do inglês *Limit of Quantification*
40. LOQi - Limite de quantificação instrumental
41. LOQm - Limite de quantificação do método
42. LPME - Microextração em fase líquida, do inglês *Liquid Phase Microextraction*
43. m/z – Razão massa/carga
44. MS – Espectrometria de Massas, do inglês *Mass Spectrometry*

45. MSPME - Microextração em fase sólida magnética, do inglês *Magnetic Solid-Phase Microextraction*
46. NMP = Número mais provável
47. NE-SW – Nordeste-Sudoeste
48. NSF - National Sanitation Foundation
49. NTK - Nitrogênio Total Kjeldahl
50. OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
51. ODS – Octadecilsilano
52. pH – Potencial hidrogeniônico
53. pKa - Coeficiente de dissociação ácida
54. PND - Plano Nacional de Desenvolvimento
55. PPCPs - Fármacos e Produtos de Cuidado Pessoal, do inglês *Pharmaceuticals and Personal Care Products*
56. PV – Pressão de vapor
57. QuEChERS – Método rápido, fácil, barato, efetivo, robusto e seguro, do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*
58. r – Coeficiente de correlação linear
59. R – Recuperação
60. RSD – Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*
61. S - Solubilidade em água
62. s/n - Relação sinal-ruído
63. SBSE - Extração sorptiva com barra de agitação, do inglês *Stir Bar Sorptive Extraction*
64. SEMA – Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura
65. SOSBAI - Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado
66. SRM - Monitoramento de reação seletiva, do inglês *Selected reaction monitoring*
67. SPE - Extração em Fase Sólida, do inglês *Solid Phase Extraction*
68. SPME - Microextração em fase sólida, do inglês *Solid-phase microextraction*

69. $T_{1/2}$ - Tempo de meia vida
70. UFPEL – Universidade Federal de Pelotas
71. UNT - Unidade nefelométrica de turbidez
72. UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta visível, do inglês *Ultraviolet–Visible Spectroscopy*

RESUMO

Título: Avaliação da Ocorrência de Agrotóxicos e da Qualidade da Água da Lagoa Mirim e Afluentes

Autor: Marília Guidotti Corrêa

Orientador: Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel

Apesar da importância da Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo (BHMSG) no fornecimento de água potável e irrigação para lavouras de arroz, tanto no Brasil quanto no Uruguai, a ocorrência de agrotóxicos em suas águas superficiais tem sido pouco estudada. Neste estudo, foram realizadas dez amostragens de água superficiais na Lagoa Mirim e em alguns de seus principais afluentes, durante os anos de 2018 e 2019. Foi também realizado um estudo em quatro pontos amostrais no Distrito de Irrigação do Chasqueiro no período que compreende o ciclo de irrigação do cultivo de arroz, distribuído em cinco coletas de amostras. A ocorrência espacial e temporal de 97 agrotóxicos foi investigada empregando a extração em fase sólida e determinação por cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massas em série. Parâmetros físico-químicos e microbiológicos foram determinados a fim de comparação com a legislação vigente e cálculo do índice de qualidade de água (IQA). Nos pontos amostrais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro, vinte e quatro agrotóxicos foram detectados nas amostras de água. Quincloraque, bentazona e triciclazol foram encontrados em concentrações variando de 0,018 a 2296 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na Lagoa Mirim e afluentes, 31 agrotóxicos foram detectados, sendo o triciclazol o mais frequente (54%) e clomazona o que apresentou maior concentração (3,42 $\mu\text{g L}^{-1}$). As águas próximas a regiões agrícolas apresentaram maiores concentrações de agrotóxicos. Menores IQAs foram encontrados nas águas próximas às zonas urbanas. Os resultados indicam a contaminação das águas da BHMSG, o que representa uma ameaça potencial à qualidade dos corpos hídricos e à biodiversidade. Estudos de monitoramento são necessários para a avaliação da qualidade da água desta área de importância internacional, principalmente devido aos seus diversos usos, e uma vez que neste estudo foi comprovado a sua exposição à contaminação.

Palavras-chave: Agrotóxicos, água superficial, contaminação, área agrícola, bacia hidrográfica internacional

ABSTRACT

Title: Evaluation of the Occurrence of Pesticides and the Water Quality of Mirim Lagoon and Tributaries

Author: Marília Guidotti Corrêa

Advisor: Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel

Despite the importance of the Mirim-São Gonçalo Hydrographic Basin (BHMSG) in providing drinking water and irrigation for rice crops, both in Brazil and Uruguay, the occurrence of pesticides in their surface waters has been poorly studied. In this study, ten surface water samples were taken at Lagoa Mirim and some of its main tributaries, during the years 2018 and 2019. A study was also carried out at four sample points in the Chasqueiro Irrigation District in the period comprising the cycle irrigation of rice cultivation, distributed in five sample collections. The spatial and temporal occurrence of 97 pesticides was investigated using solid phase extraction and determination by liquid chromatography with serial mass spectrometry detection. Physical-chemical and microbiological parameters were determined in order to compare with current legislation and calculate the water quality index (WQI). In the sampling points of the Chasqueiro Irrigation District, twenty-four pesticides were detected in the water samples. Quinchlorac, bentazone and tricyclazole were found in concentrations ranging from 0.018 to 2296 $\mu\text{g L}^{-1}$. In Lagoa Mirim and its tributaries, 31 pesticides were detected, with tricyclazole being the most frequent (54%) and clomazone having the highest concentration (3.42 $\mu\text{g L}^{-1}$). The waters close to agricultural regions showed higher concentrations of pesticides. Lower IQAs were found in waters close to urban areas. The results indicate the contamination of the BHMSG waters, which represents a potential threat to the quality of water bodies and biodiversity. Monitoring studies are necessary to assess the quality of water in this area of international importance, mainly due to its various uses, and since this study has proven its exposure to contamination.

Keywords: pesticides; surface water, contamination; agricultural area; binational watershed

1 INTRODUÇÃO

O uso intensivo de terras agrícolas e descargas de esgoto urbano têm aumentado a exportação de nutrientes da terra para o ambiente aquático (TROLLE *et al.*, 2019). O lançamento de esgoto doméstico e a utilização de agrotóxicos são as maiores causas de contaminação dos rios brasileiros (CHIARELLO *et al.*, 2017; IBGE, 2021). Portanto, a avaliação de parâmetros de qualidade de água relacionados a tais fontes de contaminação nos mananciais brasileiros torna-se imprescindível, sobretudo nos que são utilizados para fins de abastecimento público. Os parâmetros que caracterizam a qualidade da água, sejam eles físicos, químicos ou biológicos, podem ser utilizadas como indicadores de mudanças no uso do solo e atividades antrópicas, podendo estar associadas a diversos tipos de uso da água (DE OLIVEIRA *et al.*, 2022). Técnicas de agregação de parâmetros que permitem a conversão de dados extensivos de qualidade da água em um único valor ou índice têm sido aplicadas para avaliar a qualidade de águas superficiais. O modelo do Índice de Qualidade da Água (IQA) é uma dessas ferramentas (UDDIN *et al.*, 2021). No âmbito nacional, o IQA utilizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é uma ferramenta importante de gestão ambiental, envolvendo parâmetros que refletem a poluição dos cursos de água pelo lançamento de esgotos domésticos (RIBEIRO *et al.*, 2022).

No Brasil, o padrão de qualidade para águas superficiais é definido pela portaria nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005), contendo, dentre outros, parâmetros físico-químicos, microbiológicos e orgânicos. Dentre os compostos orgânicos, a resolução estabelece limite para alguns agrotóxicos, entretanto de forma muito limitada, não abrangendo compostos vastamente utilizados em culturas brasileiras. Agrotóxico é um termo amplo que compreende quaisquer produtos químicos usados para matar ou controlar pragas, incluindo inseticidas, herbicidas e fungicidas. Na agricultura, esses produtos químicos são usados para aumentar a produção e a qualidade das culturas, maximizando os benefícios (RATHI *et al.*, 2021; RIASCOS-FLORES *et al.*, 2021). Como compostos individuais ou componentes de misturas complexas, os agrotóxicos podem atingir um destino diferente da espécie-alvo pretendida em mais de 95% dos casos (ANAGNOSTOPOULOU

et al., 2022), além disso no ambiente podem causar toxicidade aos humanos, aos animais terrestres e aos organismos aquáticos, podendo ou não persistir e ser disperso no ambiente (DE ANDRADE PALMA *et al.*, 2011).

A água contaminada com agrotóxicos de terras cultivadas pode atingir as águas superficiais e contaminar os sistemas hídricos relacionados. Podem ser levados para o ambiente aquático diretamente por deriva de pulverização (transporte aéreo), fluxo de retorno agrícola, escoamento, erosão e descarte de recipientes vazios (DEKNOCK *et al.*, 2019; OLISAH *et al.*, 2022; PERIS *et al.*, 2022). A contaminação dos mananciais com agrotóxicos pode causar impacto não só à comunidade aquática, mas também aos seres humanos, principalmente quando a água é utilizada para abastecimento público (MOJIRI *et al.*, 2020). A ingestão diária de água contaminada com agrotóxicos é uma das principais formas de exposição humana, podendo causar sérios efeitos à saúde (ELFIKRIE *et al.*, 2020).

Os agrotóxicos são componentes significativos da tecnologia moderna do arroz, e a contaminação do ambiente por agrotóxicos é um dos principais problemas ambientais causados pela produção desse cereal (STENERT *et al.*, 2018). O Rio Grande do Sul (RS) é o estado que possui a maior área de arroz irrigado do país (72,9%), o que corresponde a 77% de sua produção de arroz (ANA, 2020). Na região Sul do Brasil as áreas plantadas com arroz irrigado são cultivadas de forma intensiva, ou seja, sem rotação, o que favorece o surgimento e proliferação de pragas, plantas daninhas e doenças, levando à necessidade da aplicação de agrotóxicos para garantir a rentabilidade da cultura. Assim, se a aplicação não for manejada da forma recomendada pode resultar no transporte de resíduos para áreas fora dos campos, podendo atingir a água (VIEIRA *et al.*, 2016).

O RS é um dos estados brasileiros com maior disponibilidade de águas superficiais. Seu território é drenado por uma densa malha hidrográfica superficial e conta com várias bacias hidrográficas (RIO GRANDE DO SUL, 2018), entre elas a bacia hidrográfica Mirim-São Gonçalo (BHMSG). Quarenta e sete por cento da BHMSG está localizada no RS; assim, tem um papel importante no desenvolvimento ambiental, econômico e social do estado. A Lagoa Mirim é o principal corpo hídrico da BHMSG e um dos seus principais usos é representado pela irrigação do arroz (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008; VIEIRA *et al.*, 2020). A Lagoa Mirim é uma lagoa

transfronteiriça, com regime de águas compartilhadas entre Brasil e Uruguai, ligada à Laguna dos Patos pelo canal São Gonçalo formando o maior complexo lagunar da América do Sul. Suas águas são importantes para as principais atividades econômicas da região (OLIVEIRA *et al.*, 2015; POSSA *et al.*, 2022). Desde a construção de uma barragem no Canal São Gonçalo, em 1977, para evitar a salinização da Lagoa Mirim e do Canal de São Gonçalo, o uso primário das águas desse sistema hídrico é representado pelo abastecimento de água para o consumo humano, após tratamento (para a cidade de Rio Grande) e para a irrigação de lavouras de arroz (COSTI *et al.*, 2018).

Embora a agricultura irrigada seja uma das maiores consumidoras de mananciais do Brasil (ANA, 2020), poucos estudos investigaram agrotóxicos na BHMSG, que é um espaço binacional, composto por importantes cursos d'água que deságuam na Lagoa Mirim e/ou no Canal São Gonçalo (FERNANDES *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2015). A maioria dos estudos relacionados a presença de agrotóxicos, desenvolvidos na BHMSG, se concentram no Canal São Gonçalo (CALDAS *et al.*, 2019; DEMOLINER *et al.*, 2010; GRÜTZMACHER *et al.*, 2008).

Considerando a importância internacional da Lagoa Mirim e a ausência de dados sobre agrotóxicos na área, este estudo teve como principal objetivo investigar a ocorrência de 97 agrotóxicos (33 fungicidas, 22 herbicidas e 42 inseticidas) em águas superficiais dessa lagoa e em alguns de seus principais afluentes, procurando compreender o impacto da densa atividade agrícola da região para a contaminação da Lagoa Mirim por agrotóxicos. Não apenas a ocorrência espacial e temporal de agrotóxicos, mas também parâmetros físico-químicos e microbiológicos foram determinados a fim de comparação com a legislação vigente e cálculo do índice de qualidade de água (IQA).

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a qualidade da água na Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo e a influência do cultivo de arroz irrigado para contaminação da Lagoa Mirim.

Os objetivos específicos definidos foram:

- ✓ Realizar uma pesquisa no comercio das regiões agrícolas próximas à Lagoa Mirim e nos órgãos reguladores dos principais agrotóxicos utilizados na área de estudo;
- ✓ Validar um método para determinar 97 agrotóxicos em amostras de águas superficiais empregando SPE e LC/MS-MS;
- ✓ Estudar a relação entre a distribuição espacial de diferentes coberturas de uso do solo com a presença de agrotóxicos nas áreas estudadas;
- ✓ Avaliar a distribuição temporal dos agrotóxicos nas áreas estudadas;
- ✓ Determinar os parâmetros físico-químicos e microbiológicos nas águas da LM e afluentes verificando sua conformidade com a legislação vigente e determinar de modo geral a qualidade da água dos pontos amostrados através do índice de qualidade de água CETESB;
- ✓ Realizar um estudo espaço-temporal da ocorrência de agrotóxicos no Distrito de Irrigação do Chasqueiro a fim de avaliar a influência do cultivo de arroz irrigado para contaminação da Lagoa Mirim.

3 HIPÓTESES

O presente estudo foi desenvolvido com o intuito de testar algumas hipóteses:

- ✓ A partir do método multirresíduo proposto poder-se-á expressar o padrão de contaminação por agrotóxicos das águas da Lagoa Mirim e afluentes;
- ✓ A avaliação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos das águas da Lagoa Mirim e afluentes favorecerá o entendimento das fontes de contaminação da área de estudo;
- ✓ O uso do solo nas adjacências da Lagoa Mirim, principalmente com o cultivo de arroz irrigado, favorece a contaminação da Lagoa Mirim por agrotóxicos.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo

Bacias hidrográficas, também chamadas de bacias de drenagem, são áreas delimitadas da superfície da terra firme em que as águas das chuvas ou do derretimento do gelo e da neve das montanhas convergem para um único ponto, que geralmente é a foz do rio que dá nome à bacia (ANA, 2021). A bacia hidrográfica pode ser então considerada um ente sistêmico, onde se realizam os balanços de entrada proveniente da chuva e saída de água através do exutório, permitindo que sejam delineadas bacias e sub-bacias, cuja interconexão se dá pelos sistemas hídricos (PORTO *et al.*, 2008). O comportamento hidrológico de uma bacia hidrográfica é função de suas características geomorfológicas e do tipo da cobertura vegetal existente, sendo afetado também por ações antrópicas, uma vez que, ao intervir no meio natural, o homem acaba interferindo nos processos do ciclo hidrológico (DE PAULA LIMA, 1996).

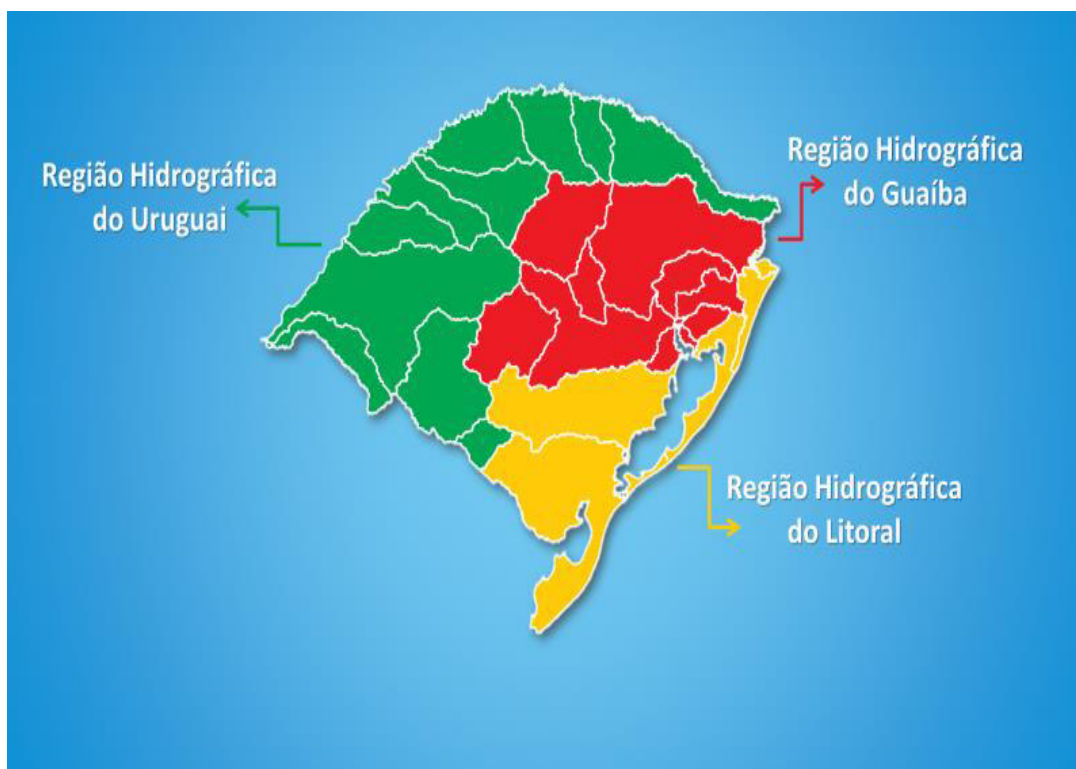
A Política Nacional de Recursos Hídricos, instituída pela Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997 (BRASIL, 1997), incorpora princípios e normas para a gestão de recursos hídricos, adotando a definição de bacias hidrográficas como unidade de estudo e gestão. Hoje, no Brasil, os recursos hídricos têm sua gestão organizada por bacias hidrográficas em todo o território nacional, seja em corpos hídricos de titularidade da União ou dos Estados (PORTO *et al.*, 2008; TEODORO *et al.*, 2007). A Resolução nº 32 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, de 15 de outubro de 2003 define a divisão hidrográfica nacional em regiões hidrográficas (CNRH, 2003). Conforme apresentado na Figura 1, o Brasil está dividido em doze regiões hidrológicas, formadas por inúmeras bacias, com delimitação física definida naturalmente, pelos divisores topográficos de águas (BRASIL, 2010). No Rio Grande do Sul, a lei nº 10.350/1194 (RIO GRANDE DO SUL, 1994) determinou a existência de três regiões hidrográficas: a região do rio Uruguai, que coincide com a região nacional do Uruguai, a região do Guaíba e a região do litoral, que coincidem com a região nacional do Atlântico Sul (Figura 2). E o decreto nº 53.885, de 18 de janeiro de 2018 (RIO GRANDE DO SUL, 2018), institui a subdivisão das Regiões Hidrográficas do Estado do Rio Grande do Sul em 25 Bacias Hidrográficas (SEMA, 2021).

Figura 1– Mapa da divisão hidrográfica segundo o Conselho Nacional de Recursos Hídricos.



Fonte: ANA, 2022

Figura 2 - Regiões Hidrográficas do Estado do Rio Grande do Sul.



Fonte: SEMA, 2021

A Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo (BHMSG), no extremo sul do estado do Rio Grande do Sul ($31^{\circ}00'$ e $35^{\circ}00'$ Sul, $52^{\circ}15'$ e $55^{\circ}15'$ oeste), pertence à Região Hidrográfica das Bacias Litorâneas. Possui uma área de superfície de 58.400 km^2 , dos quais 32.704 km^2 (56%) encontram-se em território uruguaio e 25.696 km^2 (44%) no Brasil, onde abrange municípios como: Arroio Grande, Candiota, Canguçu, Capão do Leão, Chuí, Jaguarão, Pelotas, Rio Grande, Santa Vitória do Palmar, com população estimada de 770.308 habitantes (2020), sendo 684.202 habitantes em áreas urbanas e 86.106 habitantes em áreas rurais (MUNAR *et al.*, 2018; SEMA, 2021). Trata-se de uma importante bacia transfronteiriça onde prevalece o regime de águas compartilhadas, limitando-se a Leste com o Oceano Atlântico, a noroeste com a República Argentina, e a sudoeste com a República Oriental do Uruguai (UFPEL, 2022).

A delimitação de fronteira internacional com o Uruguai já passou por inúmeras alterações ao longo do processo histórico de construção dos limites territoriais, já tendo pertencido integralmente ao Brasil no século XIX. Atualmente, a delimitação da

fronteira está estabelecida pelo talvegue do rio Jaguarão até a sua foz e, a partir daí, por marcos de fronteira estabelecidos ao longo da Lagoa Mirim (STEINKE *et al.*, 2008).

Segundo Bracco Boksar *et al.* (2015), a BHMSG está localizada em uma zona temperada, com forte influência da região subtropical. A proximidade do Atlântico determina uma amplitude térmica moderada diária e anual, bem como um alto nível de umidade relativa. A precipitação média anual da região varia de 1200 mm a 1450 mm e a temperatura média anual é de 16 °C (MUNAR *et al.*, 2018).

A partir da década de 60, segundo Burns *et al.* (2006), os governos brasileiro e uruguaio implementaram políticas para promover o desenvolvimento em torno da Lagoa Mirim e barragens foram estabelecidas a fim de permitir atividades agrícolas e industriais. A mais importante delas foi construída no Canal São Gonçalo em 1977, para evitar a entrada de águas salinas no interior da Lagoa Mirim. Antes da década de 1970, em situações de baixo aporte fluvial, ocorria entrada de água salobra da Lagoa dos Patos para a Lagoa Mirim através do Canal São Gonçalo, impedindo a utilização de suas águas para abastecimento público e irrigação (OLIVEIRA *et al.*, 2015). O canal São Gonçalo, com cerca de 70 km de extensão, liga as lagoas dos Patos e Mirim, com profundidade média de cinco metros e fluxo regulado pelas chuvas. Faz parte da micro bacia hidrográfica Piratini-São Gonçalo-Mangueira e garante o abastecimento de água urbana e industrial da cidade de Rio Grande, com uma população de cerca de 250.000 habitantes, e no futuro abastecerá cerca de 40% da cidade de Pelotas, com 350.000 habitantes (ALBERTONI *et al.*, 2017).

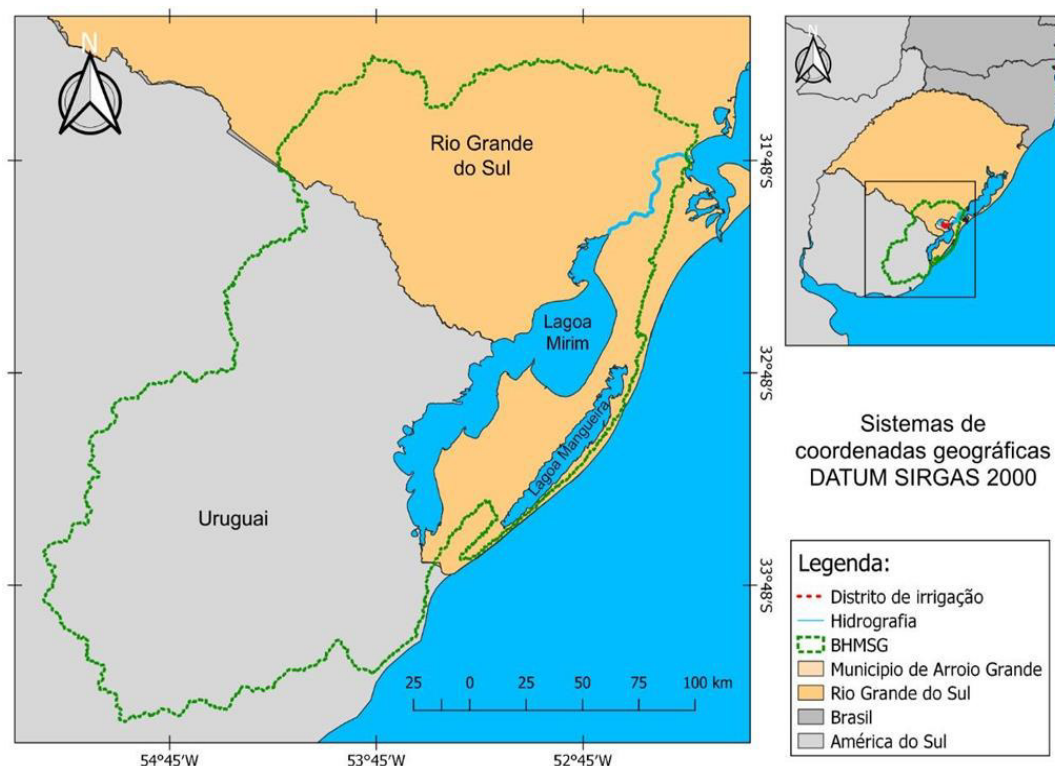
O canal São Gonçalo delimita-se com os municípios de Pelotas, Rio Grande, Capão do Leão, Pedro Osório e Arroio Grande e seus principais afluentes são o rio Piratini, arroio Pelotas e os canais Santa Bárbara e Pepino (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008). Segundo Souza (2015), tais afluentes contribuem para a degradação da qualidade da água do Canal São Gonçalo, sobretudo os dois últimos, uma vez que recebem despejos de efluentes domésticos e industriais. O cultivo de arroz irrigado em ambas as margens do Canal São Gonçalo pode ser citado como outro fator influente de contaminação de suas águas, assim como a disposição de resíduos sólidos nas margens do Canal São Gonçalo, que além da contaminação das águas pode contribuir também para inundações da área urbana (TESSARO *et al.*, 2012).

O Canal São Gonçalo, a Lagoa Mirim e Laguna dos Patos, formam o Complexo Lagunar Patos – Mirim, que é o maior sistema lagunar da América Latina, com cerca de 14.000 km², estendendo-se até 500 km na ampla direção NE-SW e com média de 40 km de largura e 6 m de profundidade (COSTI *et al.*, 2018; VIEIRA *et al.*, 2020). A Laguna dos Patos, na sua extremidade austral, forma uma região estuarina de cerca 1000 km² que se conecta ao Oceano Atlântico através de um estreito canal com 20 km de comprimento e 1 km de largura em comparação com a largura média da Lagoa que é de 40 km. Seus principais afluentes são o rio Guaíba, rio Camaquã e Canal São Gonçalo (JUNG *et al.*, 2020; SEELIGER *et al.*, 2010). O Complexo Lagunar Patos – Mirim é o maior sistema lagunar costeiro raso do mundo, com área de 13.749 km², onde a Laguna dos Patos compreende 10.000 km² e a Lagoa Mirim 3.749 km², ligadas pelo Canal São Gonçalo, com 78 km de extensão (BORTOLIN *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2020). As águas da Lagoa Mirim são drenadas principalmente em direção ao Canal de São Gonçalo, que por sua vez deságua no estuário da Laguna dos Patos (COSTI *et al.*, 2018).

4.2 Lagoa Mirim e Taim

A Lagoa Mirim está localizada na grande unidade hidrográfica Mirim-São Gonçalo (Figura 3) entre as latitudes 32°09' e 33°37'Sul e longitudes 52°35' e 53°59' Oeste, com área superficial de aproximadamente 3.749 km², dos quais um terço está localizado em território uruguaio e dois terços em território brasileiro (OLIVEIRA *et al.*, 2019). É considerada o segundo maior corpo hídrico com características lacustres do Brasil, sendo superada apenas pela Laguna dos Patos, também no Brasil (BUENO *et al.*, 2021; STEINKE *et al.*, 2008).

Figura 3 - Bacia hidrográfica Mirim -São Gonçalo e Lagoa Mirim.



Fonte: Autoria própria

A lagoa recebe aporte constante de água de rios que deságuam em sua margem oeste, como os rios Piratini, Jaguarão, Tacuari, Cebollati, Sarandi e San Miguel, além de riachos menores e efêmeros. Em sua costa leste, a única entrada de água vem da Lagoa da Mangueira pelo Taim e de chuvas (LOPES *et al.*, 2020).

Segundo Oliveira *et al.* (2019), a Lagoa Mirim localiza-se em uma região complexa, tanto pela sua importância política, por ser uma lagoa binacional, como pelas atividades econômicas ligadas à agricultura, à indústria e à pecuária. O principal uso das águas da Lagoa Mirim consiste nas extrações diretas para a irrigação das lavouras de arroz, tanto em território brasileiro como no uruguaio (MUNAR *et al.*, 2019), atividade agrícola que no Estado do Rio Grande do Sul é responsável por mais de 70% da produção nacional de arroz, o que representa 3,1% do PIB do Rio Grande do Sul (CONAB, 2022; IRGA, 2021). Essa lagoa também é importante para a navegação, conectando cidades no sul do Brasil a cidades do norte uruguaio, bem como abastecimento de água para áreas urbanas adjacentes, dessedentação animal e

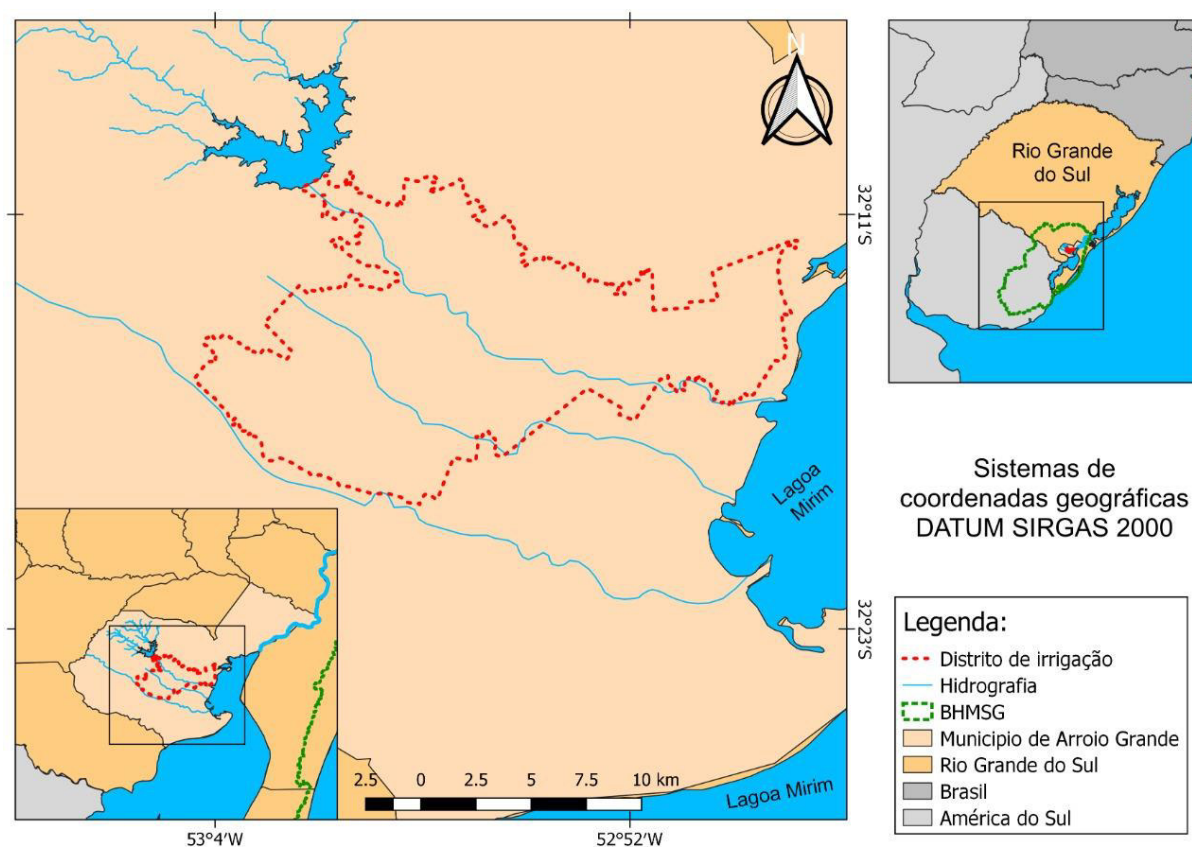
preservação e manutenção dos ecossistemas naturais da região (FIA *et al.*, 2009; MUNAR *et al.*, 2019).

No decorrer de eventos de inundação, a Lagoa Mirim pode se conectar à Lagoa da Mangueira através dos pântanos do Taim, formando o maior complexo lagunar da América do Sul. Localizada a leste da Lagoa Mirim, a Lagoa Mangueira, configurada também como uma grande lagoa costeira subtropical rasa, cobre uma área de superfície de 820 km², com uma profundidade média de 2,6 m e profundidade máxima de 6,5 m (DA SILVA *et al.*, 2019; MUNAR *et al.*, 2019). Esse parque hidrológico complexo, composto por pântanos e lagos interligados por canais encontra-se no Taim, uma zona úmida classificada como local de importância ecológica internacional, e como segunda maior área protegida do bioma Pampa no Brasil, cobrindo uma área de 32.797 ha (QUINTELA *et al.*, 2019). No âmbito da BHMSG, segundo Fernandes *et al.* (2021), a situação das áreas protegidas é muito heterogênea entre os dois países. Os autores destacam, além da Estação Ecológica do Taim, que faz parte da rede de Reservas da Mata Atlântica, do Programa MAB da Unesco, também as reservas biológicas estaduais (Mato Grande, Maçarico e Bioma Pampa) e, no lado uruguaio, os *Bañados del Este*, um sítio Ramsar e suas zonas úmidas que fazem parte da Reserva da Biosfera da Unesco.

4.3 Distrito de irrigação do Chasqueiro

O distrito de irrigação do Chasqueiro encontra-se localizado no município de Arroio Grande, no sul do Brasil e pertencente à BHMSG (Figura 4). Esse perímetro de irrigação possui uma área em torno de 26 mil hectares, com aproximadamente 19 mil hectares irrigáveis, onde predomina o cultivo de arroz irrigado, estando a região entre os maiores produtores de arroz do Rio Grande do Sul (CODIC, 2022; SIMON *et al.*, 2017). Na década de 70, a Bacia do Arroio Chasqueiro teve sua rede de drenagem interceptada a partir da construção de um reservatório (barragem), para captação de água, com capacidade de irrigação que pode exceder 7.000 ha, visando aumentar a disponibilidade hídrica da região e viabilizar o abastecimento das lavouras de arroz irrigado (SIMON *et al.*, 2017; UFPPEL, 2022).

Figura 4 - Distrito de irrigação do Chasqueiro.



Fonte: Autoria própria

4.4 Agrotóxicos

4.4.1 Definição e classificação

De acordo com a Lei Federal no 7.802, em seu Artigo 2, Inciso I, agrotóxicos e afins são definidos como:

Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 2015).

A palavra “agrotóxico” nasceu no Brasil, em 1977, a partir de um livro de Adilson D. Paschoal e tem origem do grego: *ágros* (campo) e *toxicon* (veneno), correspondendo aos produtos de natureza tóxica utilizados nos sistemas agrícolas ou agropastoris. Tem sido empregada no Brasil na documentação técnica e normativa, diferenciando-se dos países de língua inglesa e francesa, que utilizam o termo *pesticide* (do latim *pestis*, a doença, e *cida*, o que mata), e espanhola, que utiliza o termo *plaguicida* (do latim *plaga*, a praga, e *cida*, o que mata) (DOS SANTOS, 2020). O termo inclui todos os inseticidas, fungicidas, herbicidas, fumigantes, algicidas, avicidas, nematocidas, moluscicidas, acaricidas, além de reguladores de crescimento, desfoliantes e disseccantes (BRAIBANTE *et al.*, 2012). Excluem-se as vacinas, os medicamentos, os antibióticos de uso humano e veterinário e os agentes usados para o controle biológico das pragas (DE ALMEIDA BARBOSA, 2004).

São utilizados nas florestas nativas e plantadas, nos ambientes hídricos, urbanos e industriais e, em larga escala, na agricultura e nas pastagens para a pecuária, sendo também empregados nas campanhas sanitárias para o combate a vetores de doenças (PERES *et al.*, 2003). Na agricultura são utilizados com três principais objetivos: maior produtividade das culturas, produção de culturas de alta qualidade e redução de custo de mão-de-obra (DE ALMEIDA BARBOSA, 2004). Os principais produtos usados comercialmente são compostos orgânicos sintéticos com baixo peso molecular, geralmente com baixa solubilidade em água e alta atividade biológica (SILVA *et al.*, 2004).

A classificação dos agrotóxicos se dá principalmente com base nas aplicações, organismo-alvo e natureza química. Os grupos de agrotóxicos que apresentam maior número de compostos são os herbicidas, fungicidas e inseticidas (MONTAGNER *et al.*, 2017). Segundo De Souza *et al.* (2020), os herbicidas são substâncias químicas sintéticas que promovem o controle e a morte de pragas indesejáveis, como as ervas daninhas. As ervas daninhas aumentam as perdas significativas de rendimento na agricultura. Ervas daninhas anuais podem produzir uma grande quantidade de sementes e crescer novamente a partir dessas sementes, enquanto ervas daninhas perenes voltam a crescer como novas plantas das partes subterrâneas e seus pequenos fragmentos (KIM *et al.*, 2020). De acordo com Lushchak *et al.* (2018), os herbicidas são sintetizados para alvejar vias metabólicas específicas da planta através

de diferentes mecanismos, como: reguladores de crescimento e inibidores de crescimento de mudas, da fotossíntese e da biossíntese de aminoácidos.

Os inseticidas são produtos químicos empregados para matar, repelir, atrair ou perturbar os insetos. Essas substâncias possuem mecanismos de ação que variam de acordo com o tipo de inseticida e podem ser classificadas em neonicotinóides, organofosforados, carbamatos, piretróides e fenilpirazol, que agem principalmente no sistema nervoso dos insetos, mas também podem agir em alvos específicos de insetos interrompendo a reprodução e o desenvolvimento (DE SOUZA *et al.*, 2020; RANI *et al.*, 2021). Embora essa classe de agrotóxicos tenha importância na agricultura e no controle de vetores de transmissão de doenças virais transmitidas por insetos, o desenvolvimento de inseticidas é limitado pela falta de eficácia, toxicidade, resistência a insetos, mas também pela significativa toxicidade ambiental dos produtos atualmente disponíveis (REZENDE-TEIXEIRA *et al.*, 2022).

O termo fungicida está sendo usado em seu sentido amplo, incluindo todos os agentes de controle de doenças de plantas causadas por fungos, incluindo compostos que interferem em processos específicos de infecção ou ativam mecanismos de defesa das plantas, ao invés de atuar diretamente sobre o patógeno (GHINI *et al.*, 2000). Os fungicidas podem ser divididos em: protetores (usados para formar uma película superficial no vegetal para prevenir a germinação ou estabelecimento de esporos fúngicos), erradicantes (que eliminam uma infecção fúngica já estabelecida) e curativos (atenuam os sintomas ou reparam os danos provocados pelos patógenos (SILVA *et al.*, 2004).

Quanto à toxicidade, os agrotóxicos são classificados pela Anvisa, órgão de controle do Ministério da Saúde, em seis classes de riscos que eles podem representar para os seres humanos (ANVISA, 2019). Cada classe é representada por uma cor no rótulo e na bula do produto (BRASIL *et al.*, 2011). Segundo Braibante *et al.* (2012), os agrotóxicos também podem ser classificados em classes que variam de I a IV: produtos altamente perigosos ao ambiente (Classe I), produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II), produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III) e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV).

4.4.2 Agrotóxicos no Brasil

Com uma extensa área cultivada e cerca de 700.000 toneladas de ingredientes ativos comercializados anualmente, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo (DOS SANTOS *et al.*, 2022; IBAMA, 2023; RASOOL *et al.*, 2022). A indústria de agrotóxicos no Brasil se consolidou a partir dos anos 1970 em consequência da modernização de sua agricultura, com respaldo de políticas públicas de crédito farto e subsidiado, como, por exemplo, pelo Fundo Especial de Desenvolvimento Agrícola criado em 1970 e a política de incentivos à substituição de importação durante o Segundo Plano Nacional de Desenvolvimento (II PND 1974-79) (DE OLIVEIRA SILVA *et al.*, 2021). A adoção desse padrão tecnológico permitiu a implantação em larga escala de sistemas monoculturais com emprego intensivo de fertilizantes e agrotóxicos (AGUIAR *et al.*, 2005).

Além da produção local, o Brasil encontra-se entre os principais países importadores de agrotóxicos do mundo, ocupando a 6ª posição em 2005, 2ª posição em 2010 e primeiro lugar nos anos 2015 e 2020 (DE OLIVEIRA SILVA *et al.*, 2021).

São autorizadas no Brasil cerca de 400 ingredientes ativos de agrotóxicos, considerando os classificados como químicos e semioquímicos e seus metabólitos e excetuando-se os de uso exclusivo não agrícola. Dos agrotóxicos autorizados no Brasil, 81% não têm permissão de uso em pelo menos três países da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), que inclui: Austrália, Canadá, Chile, Estados Unidos, Islândia, Israel, Japão, México, Nova Zelândia, Noruega, Suíça, Turquia, Reino Unido e o bloco da Comunidade Europeia, que inclui 22 países-membros dessa Organização (FRIEDRICH *et al.*, 2021). Nos últimos anos, mais de 400 agrotóxicos foram aprovados no Brasil, sendo que mais de 30% contêm substâncias ativas não aprovadas na União Europeia, incluindo alguns que são atualmente listados na *European Chemicals Agency (ECHA)* como banidos ou severamente restritos (BRAGA *et al.*, 2020).

4.4.3 Destino e implicações ambientais

As propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, bem como a quantidade e a frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e as condições meteorológicas determinarão qual será o destino dos agrotóxicos no ambiente (RIBAS *et al.*, 2009). Segundo Silva *et al.* (2004), as propriedades físico-químicas mais importantes dos agrotóxicos para definição de impactos ecológicos incluem: ionizabilidade (pKa), solubilidade em água (S), pressão de vapor (PV), retenção pelo solo (Koc) e longevidade ($T_{1/2}$). Cerca de 10% dos agrotóxicos aplicados atingem o organismo alvo enquanto o restante é depositado em compartimentos não alvo, como consequência, os agrotóxicos podem ser detectados no solo, ar, águas superficiais e subterrâneas (ARIAS *et al.*, 2021).

Uma vez que os problemas decorrentes do uso de agrotóxicos estão constantemente ligados à prática agrícola, a contaminação ambiental ocorre principalmente no solo e na água, podendo estender-se a todo um ecossistema através de processos como a bioconcentração e a biomagnificação (MARTINS *et al.*, 2021; ONGLEY, 1996). A bioconcentração trata-se da transferência direta de um composto químico da água para um organismo, enquanto a biomagnificação é definida como a transferência de um composto xenofóbico do alimento para o consumidor dos diferentes níveis tróficos, que não implica necessariamente um aumento sequencial na concentração (SILVA *et al.*, 2004).

A contaminação da água por agrotóxicos é regida por diferentes mecanismos, como degradação físico-química e biológica, sorção-dessorção em partículas sólidas, escoamento superficial, lixiviação do solo, absorção pelas plantas, volatilização e deposição atmosférica (BARBIERI *et al.*, 2020). O escoamento superficial é um dos mecanismos mais influentes para mobilização de agrotóxicos de campos cultivados para córregos próximos (MAC LOUGHLIN *et al.*, 2022). Os compostos solúveis por exemplo, serão levados pelas moléculas de água, especialmente durante os eventos de precipitação, enquanto os insolúveis, adsorvidos nas partículas do solo podem ser transportados com a erosão do solo para as águas superficiais (SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

A água contaminada por agrotóxicos é uma grave ameaça à vida aquática, podendo prejudicar as plantas, reduzir o oxigênio dissolvido na água e induzir

mudanças fisiológicas e comportamentais nas espécies aquáticas (ZESHAN *et al.*, 2022). A contaminação dos recursos hídricos também pode provocar graves problemas à saúde dos seres humanos, principalmente quando este recurso é utilizado para o abastecimento público. A ingestão diária de água e de alimentos contaminados por agrotóxicos pode provocar o acúmulo dessas substâncias no organismo humano, podendo causar graves doenças (DE ANDRADE PALMA *et al.*, 2011). A saúde humana pode ser afetada pelos agrotóxicos diretamente, através do contato com estas substâncias – ou através do contato com produtos e/ou ambientes por esses contaminados – e, indiretamente, através da contaminação da biota de áreas próximas a plantações agrícolas, que acaba por desequilibrar os ecossistemas locais, trazendo uma série de prejuízos aos habitantes dessas regiões (PERES *et al.*, 2005). Segundo Lopes *et al.* (2018), estudos científicos demonstram diversos casos de intoxicações e outros agravos à saúde humana relacionados com agrotóxicos, como acidentes de trabalho, transtornos mentais, distúrbios respiratórios, alguns tipos de câncer, alterações hormonais e nos sistemas reprodutores de homens e mulheres, dentre outros.

Ongley (1996) aponta que os efeitos dos agrotóxicos vão além dos organismos individuais e podem se estender aos ecossistemas, podendo, a aplicação de agrotóxicos, ser considerada um dos fatores mais significativos que afetam a biodiversidade. O controle químico de ervas daninhas, por exemplo, afeta negativamente a provisão de serviços ecossistêmicos como controle de pragas, polinização de culturas e ciclagem de nutrientes (GUERRA *et al.*, 2022). Como efeitos ecológicos, pode-se citar também o possível impacto dos agrotóxicos na fertilidade do solo e na sua comunidade microbiana podendo, por exemplo, apresentar toxicidade para alguns microrganismos e reduzir sua diversidade enquanto podem ser fonte de energia para outros e aumentar sua abundância (SATAPUTE *et al.*, 2019).

A contaminação por agrotóxicos no ar é outro fator de considerável que causa impactos na flora e na fauna, bem como na saúde humana. A volatilização é a principal fonte de contaminação por agrotóxicos na atmosfera, que pode ser influenciada pela temperatura do ar, umidade do solo e a exposição à luz solar. Os resíduos de agrotóxicos volatilizados, dispersos e transportados por longas distâncias não só produzem contaminação no ambiente local, como podem impactar adversamente o

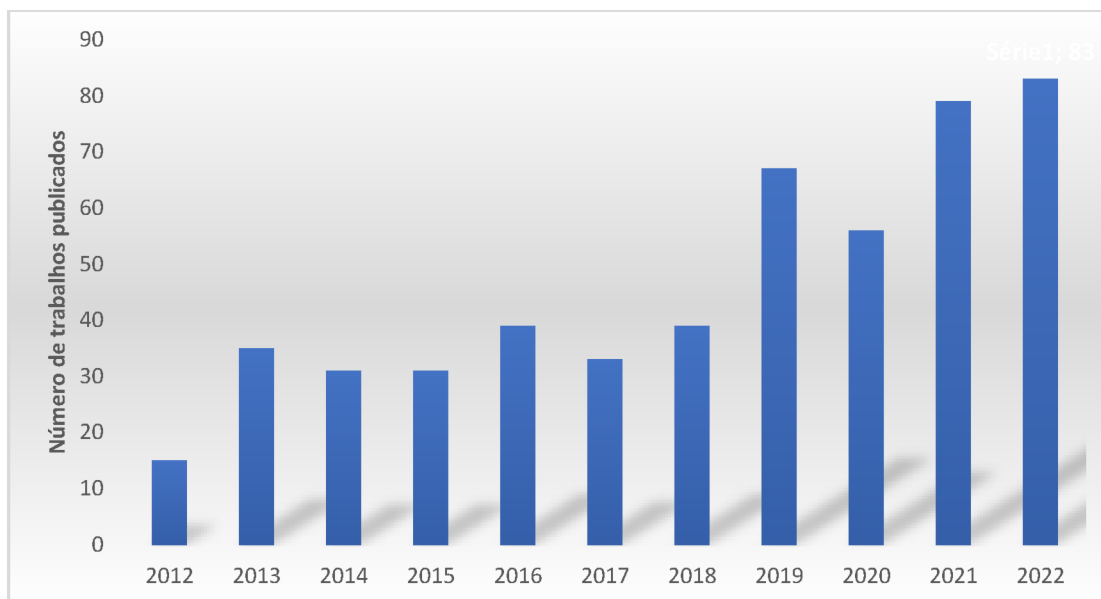
ambiente global. Métodos de pulverização de agrotóxicos podem ser citados como causadores de poluição do ar, bem como expor os indivíduos aos agrotóxicos (TUDI *et al.*, 2021).

Considerando a importância do impacto dos agrotóxicos ao ambiente torna-se fundamental a atenção para a redução das concentrações desses contaminantes nos diversos compartimentos ambientais. No ambiente aquático, por exemplo, Barbosa *et al.* (2016) apontam que a redução de agrotóxicos pode ocorrer de forma natural através de mecanismos físicos, químicos e/ou biológicos, como: volatilização, dispersão, diluição, sorção, fotólise, biodegradação/transformação. Entretanto medidas de remediação também têm sido intensamente estudadas em todo o mundo (RAJMOHAN *et al.*, 2020).

4.5 Ocorrência de agrotóxicos em água superficial

A ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais tem sido investigada em diferentes países (RANI *et al.*, 2021). Em uma revisão bibliográfica empregando as palavras chave “*occurrence*”, “*pesticides*”, “*surface water*”, na base de dados Scopus, foram encontrados um total de 508 trabalhos entre 2012 e 2022. Na Figura 5 são apresentados os números de trabalhos por anos, demonstrando o interesse crescente nesse tipo de estudo.

Figura 5 – Número de publicações por ano encontrados empregando as palavras chaves “*occurrence*”, “*pesticides*”, “*surface water*”.



Fonte: (SCOPUS, 2023)

Foi realizada uma revisão sobre trabalhos publicados em diversos países, relatando a ocorrência de agrotóxicos em amostras de águas doces superficiais nos últimos dez anos. Alguns desses trabalhos estão detalhados na Tabela 1. Na mesma tabela foram inseridos os trabalhos publicados nos últimos dez anos cuja coleta de amostras se deu nas águas superficiais da BHMSG. A maior parte dos compostos destacados nos trabalhos aqui apresentados pertencem à classe dos herbicidas, que segundo Rani *et al.* (2021) é a classe mais utilizada nos países considerados maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. Apesar da expressiva quantidade de trabalhos publicados ao redor do mundo, o número de pesquisas realizadas na BHMSG é muito limitado.

É possível observar também que, em geral, as concentrações máximas encontradas de agrotóxicos em amostras de água vêm aumentando ao longo dos anos, sendo os últimos cinco anos os que apresentaram os maiores valores detectados, o que mostra a importância de métodos multiresíduos na determinação de agrotóxicos em água. A maior parte dos trabalhos apresentados na Tabela 1 empregaram, com eficiência, a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase*

Extraction) para extração dos analitos e cromatografia líquida com detector de massas (LC-MS, do inglês *Liquid chromatography with mass spectrometry detection*) para a análise das amostras de água.

Tabela 1 - Ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais de diferentes países e respectivas concentrações encontradas (ng L⁻¹)

País	Número de compostos detectados	Analitos que apresentaram maiores concentrações	Concentração máxima detectada (ng L ⁻¹)	Referência
Espanha	13	Diuron	818,0	(KÖCK-SCHULMEYER <i>et al.</i> , 2012)
Espanha	19	Terbutilazina	728,0	(MASIÁ <i>et al.</i> , 2013A)
Austrália	5	Simazina	3930,0	(SCOTT <i>et al.</i> , 2014)
Austrália	25	Simazina	4780,0	(ALLINSON <i>et al.</i> , 2015)
Canadá	6	Metalaxil	1330,0	(STRUGER <i>et al.</i> , 2016)
Espanha	20	Imazalil	222,5	(AGUILAR <i>et al.</i> , 2017)
China	15	Acefato	4470,0	(SUN <i>et al.</i> , 2018)
Brasil	12	Diuron	12590,0	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2019)
China	29	carbendazim	607,3	(XU <i>et al.</i> , 2020)
Brasil	14	Imidacloprido	2579,0	(ACAYABA <i>et al.</i> , 2021)
Austrália	9	Imidacloprido	294000,0	(LAICHER <i>et al.</i> , 2022)
Brasil (BHMSG)	5	Carbofuran	15000,0	(GRÜTZMACHER <i>et al.</i> , 2008)
Brasil (BHMSG)	9	Fipronil	345,0	(SILVA <i>et al.</i> , 2009)
Brasil (BHMSG)	-	-	-	(DEMOLINER <i>et al.</i> , 2010)
Brasil (BHMSG)	3	Quincloraque	520,0	(SAUCO <i>et al.</i> , 2010)
Brasil (BHMSG)	10	Diuron	123,5	(CALDAS <i>et al.</i> , 2013)

País	Número de compostos detectados	Analitos que apresentaram maiores concentrações	Concentração máxima detectada (ng L⁻¹)	Referência
Brasil (BHMSG)	22	Iprodione	1000	(CALDAS <i>et al.</i> , 2019)
Brasil (BHMSG)	6	Metolacloro	14640,0	(GRIFFERO <i>et al.</i> , 2019)

4.6 Preparo de amostras e determinação de compostos orgânicos em água

Os processos de enriquecimento e tratamento de amostras são cruciais durante as análises ambientais, considerando que as concentrações de analitos normalmente encontradas em águas ambientais são muito baixas e as matrizes podem ser altamente complexas. A preparação da amostra pode incluir procedimentos de limpeza e pré-concentração para garantir que os analitos sejam encontrados em um nível de concentração adequado (TORRES PADRÓN *et al.*, 2014).

Existem várias técnicas de extração, desde tradicionais, como a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid Liquid Extraction*) a técnicas mais modernas. Essas técnicas incluem a SPE, extração em fase sólida dispersiva (dSPE, do inglês *Dispersive Solid Phase Extraction*), extração sortiva com barra de agitação (SBSE, do inglês *stir-bar sorptive extraction*), extração em fase sólida magnética (MSPE, do inglês *magnetic solid phase extraction*), microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid-phase microextraction*), microextração em fase líquida (LPME, do inglês *liquid phase microextraction*) e microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*) (NASIRI *et al.*, 2020).

A LLE e a SPE ainda são as técnicas de preparo de amostras mais amplamente utilizadas. A SPE foi introduzida em meados da década de 1970 com o objetivo de superar as limitações da LLE. A LLE é uma técnica de preparo de amostra que, embora forneça alta eficiência, não é facilmente automatizada como a SPE, pode formar emulsões e exigir grandes volumes de solventes orgânicos de alto custo e tóxicos, gerando resíduos perigosos. Além disso, um número limitado de amostras pode ser processado simultaneamente (BIZIUK *et al.*, 1996; MASINI *et al.*, 2021).

O processo da SPE é baseado na partição de compostos orgânicos dissolvidos em água, entre um sólido sorvente e a fase aquosa, em que os sítios ativos da superfície do adsorvente são ocupados reversivelmente pelas moléculas/ íons dos alvos, auxiliados por uma série de interações (como eletrostática, π - π , ligação de hidrogênio e Vander Waals) e desorvidos da superfície do adsorvente com solvente puro ou uma mistura de solventes apropriados (BIZIUK *et al.*, 1996; YEGANEH *et al.*, 2021).

A escolha do sorvente e a quantidade adequada são fatores críticos para a obtenção de uma boa recuperação. Portanto, novas fases estacionárias estão sendo

sintetizadas para melhorar o desempenho da técnica de SPE, bem como obter análises mais sensíveis e seletivas. Entretanto fases comerciais como C8, C18, estireno-divinilbenzeno e silicato de magnésio apresentam bom desempenho analítico e podem ser citadas como tradicionais para SPE (DA SILVA SOUSA *et al.*, 2021).

O octadecilsilano (ODS), também denominado C18, é um tipo de sílica amorfa modificada por superfície. A fase de sílica ligada por C18 tem boas características de separação e é amplamente usada em SPE para pré-concentrar ou limpar componentes não polares e mediantemente polares (NASIRI *et al.*, 2020).

A possibilidade de transporte e armazenamento dos analitos adsorvidos no cartucho para determinação em momento conveniente é uma grande vantagem da SPE, assim como a redução substancial do efeito das interferências na medição final e melhores fatores de enriquecimento do analito, que, normalmente, variam entre 20 e 1000 vezes. Como pontos negativos da SPE, pode-se citar a capacidade limitada de sorção, deslocamento de analito e oclusão do cartucho durante a percolação de amostras sujas (PÉREZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2017; YEGANEH *et al.*, 2021).

A cromatografia é a técnica mais empregada na separação de compostos orgânicos como agrotóxicos. O princípio básico da cromatografia é a separação dos componentes de uma mistura através de um processo físico, em que a base é a distribuição dos analitos entre duas fases: uma fase estacionária e a fase móvel (LANÇAS, 2009).

A análise multiclasse de agrotóxicos em água é realizada com sucesso usando técnicas cromatográficas modernas, como cromatografia gasosa (GC, do inglês *gas chromatography*) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High performance liquid chromatography*), que quando acopladas a detectores de espectrometria de massas, são capazes de fornecer métodos com baixo limite de detecção (LOD, do inglês *Limit of Detection*) e quantificação (LOQ, do inglês *Limit of Quantification*), além de excelentes valores de exatidão e precisão (DA SILVA SOUSA *et al.*, 2021).

A cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas empregando analisador de massas do tipo triplo quadrupolo (LC–QqQ-MS), operando no modo monitoramento de reação seletiva (SRM, do inglês *Selected reaction monitoring*) é comumente utilizada em métodos multirresíduos, fornecendo alta sensibilidade e

seletividade (MASIÁ *et al.*, 2013B). Dentre outras vantagens, a técnica de LC-MS permite a determinação de compostos termicamente instáveis, sendo desnecessária a derivatização para compostos altamente polares (TORRES PADRÓN *et al.*, 2014).

O modo de ionização por eletronebulização é o mais utilizado na detecção com espectrômetro de massas (MS), por se tratar de uma forma de ionização mais versátil para analitos com polaridade mediana a muito polares e pouco voláteis, quando comparado com o modo de ionização química à pressão atmosférica (APCI, do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*), que utiliza aquecimento na sonda na faixa de 300-400 °C para a dessorção térmica dos analitos (SILVA *et al.*, 2011).

4.7 Índice de Qualidade de Água (IQA) e parâmetros físico-químicos e microbiológicos de qualidade de água

Os Índices de Qualidade da Água (IQA) podem ser utilizados como ferramentas para auxiliar no monitoramento da qualidade da água. O IQA transforma parâmetros selecionados de qualidade da água em um número adimensional que facilita a apresentação e o entendimento (DE OLIVEIRA *et al.*, 2022). Os modelos IQA são baseados em funções de agregação que permitem a análise de grandes conjuntos de dados de qualidade de água com variação temporal e espacial para produzir um único valor, ou seja, o índice de qualidade da água, que indica a qualidade do corpo d'água (UDDIN *et al.*, 2021). Comumente, essa técnica segue quatro etapas: (i) seleção do indicador de qualidade da água; (ii) processo de subíndice; (iii) ponderação dos indicadores de qualidade da água; e (iv) função de agregação (PARWEEN *et al.*, 2022). Pode ser representado por uma escala de classificação, um intervalo ou uma cor e desempenha um papel crucial na gestão de recursos hídricos amplamente utilizados em águas superficiais (especialmente rios) e subterrâneas (GAYTÁN-ALARCÓN *et al.*, 2022).

Muitos IQAs foram desenvolvidos nos últimos 50 anos, dentre os quais, pode-se citar o Índice Aditivo de Qualidade da Água (AWQI, do inglês *Additive Water Quality Index*), da National Sanitation Foundation (NSF) (VERMA *et al.*, 2022). Esse índice foi desenvolvido na década de 1960 e contém os quatro componentes básicos citados anteriormente (seleção dos parâmetros, geração de subíndice, ponderação do parâmetro e agregação) (UDDIN *et al.*, 2021). A Companhia Ambiental do Estado de

São Paulo (CETESB) adaptou o IQA da NSF e desenvolveu um índice que incorpora nove variáveis consideradas relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a sua utilização para abastecimento público (CETESB, 2007). Os parâmetros utilizados no cálculo são em sua maioria indicadores de contaminação causada pelo lançamento de esgotos domésticos e, no cálculo, possuem pesos fixados em função da sua importância para a conformação global da qualidade da água, são eles: oxigênio dissolvido, pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), temperatura, nitrogênio total, fósforo total, turbidez, sólidos totais e coliformes termotolerantes (ANA, 2022).

Oxigênio dissolvido

Oxigênio dissolvido (OD) é um parâmetro frequentemente usado para avaliar a qualidade da água em diferentes reservatórios e bacias hidrográficas e é o mais importante dentre todos os outros parâmetros de qualidade da água que são objeto de monitoramento (ANTANASIJEVIĆ *et al.*, 2020; SÁNCHEZ *et al.*, 2007). As principais fontes de OD incluem interação ar-água atmosférica, fotossíntese de plantas aquáticas e desnitrificação (AHMED *et al.*, 2021). O oxigênio dissolvido é vital para os organismos aquáticos e a biogeoquímica de nutrientes, pois inúmeras espécies aquáticas requerem habitats bem oxigenados (ZHANG *et al.*, 2022).

pH

O pH é uma característica física e química importante dos corpos d'água, que influencia no crescimento dos organismos aquáticos e na composição das espécies, afetando a fotossíntese aquática, a atividade enzimática nas células e a absorção de nutrientes (LIANG *et al.*, 2023). Processos químicos em sistemas aquáticos, como reações ácido-base, reações de solubilidade, reações de oxidação-redução e complexações, são todos influenciados pela concentração de íons de hidrogênio (pH) (SAALIDONG *et al.*, 2022). Esse parâmetro pode ser influenciado pelo pH dos solos e pela matéria orgânica presente no ambiente, que, quando decomposta, forma ácidos orgânicos (ALVES *et al.*, 2012).

Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

É uma medida de poluição orgânica da água que pode ser degradada biologicamente (JOUANNEAU *et al.*, 2014). A concentração de material biodegradável presente é calculada a partir da quantidade de oxigênio necessária para que os microorganismos aeróbicos presentes na amostra oxidem a matéria orgânica a uma forma orgânica estável (AHMED *et al.*, 2017).

Temperatura

As alterações de temperatura da água podem ter origem natural (transferência de calor da atmosfera e solo, por radiação, convecção e condução) ou antropogênica (despejos industriais e torres de resfriamento) (VON SPERLING, 2007). Temperaturas mais altas podem afetar vários mecanismos biológicos e abióticos relacionados à ciclagem de nutrientes, assim como promover alteração nas taxas de reação de micropoluentes, resultando na alteração da fotossíntese de algas e crescimento de peixes (CHEN *et al.*, 2022; HUO *et al.*, 2023). A temperatura dos rios, por exemplo, pode sofrer alterações em função das condições atmosféricas e mudanças de vazão (VAN VLIET *et al.*, 2013).

Nitrogênio total

O nitrogênio é um dos principais nutrientes necessários para sustentar todos os seres vivos e, nos sistemas aquáticos, ocorrem como moléculas inorgânicas (oxidadas e reduzidas) e orgânicas e em formas dissolvidas e particuladas (MALLICK *et al.*, 2022). A determinação da forma predominante de nitrogênio em corpos hídricos pode fornecer informações sobre o estágio da poluição, já que a poluição recente está associada ao nitrogênio na forma orgânica ou de amônia, enquanto uma poluição remota está associada ao nitrogênio na forma de nitrato (VON SPERLING, 2007). A descarga de nitrogênio em corpos d'água através das atividades antrópicas compreende fontes como terras de cultivo, excrementos humanos e de gado, lixo orgânico e resíduos industriais (YU *et al.*, 2019).

Fósforo total

O fósforo ocorre em águas naturais quase exclusivamente como fosfatos, apresentando-se em solução, partículas, detritos ou em organismos aquáticos (APHA, 2012). O fósforo é um elemento necessário para a síntese de ácidos nucleicos e transferência de energia e é um dos principais nutrientes limitantes que contribui para

o estado trófico de um corpo de água e restringe o crescimento de algas de água doce (CAO *et al.*, 2016). Altas concentrações de fósforo total podem resultar em problemas de qualidade da água, incluindo extensas florações sazonais de cianobactérias que são conhecidas por produzir um conjunto de toxinas (SKINNER, 2022). Pode ser de origem natural (dissolução de compostos do solo, decomposição da matéria orgânica e micro-organismos) ou antropogênica (Despejos de efluentes, excrementos de animais e fertilizantes) (VON SPERLING, 2007).

Turbidez

Definida pela redução da transparência de um líquido causado por partículas químicas e biológicas suspensas, medida através da proporção de diodo emissor de luz (LED) transmitida em comparação com a mesma proporção para uma suspensão padrão de formazinha (NEUKERMANS *et al.*, 2012; ORGANIZATION, 2017). Embora a turbidez em si não represente um perigo direto para a saúde humana, pode ser uma indicação de má qualidade da água e mascarar a presença de parasitas além de afetar a propagação da luz e a disponibilidade para os organismos aquáticos (BOSS *et al.*, 2009; STEVENSON *et al.*, 2019).

Sólidos totais

Sólidos referem-se ao material em suspensão ou dissolvido na água (APHA, 2012). O conteúdo de sólidos suspensos está intimamente relacionado com o número de microrganismos e detritos na água e afeta o processo biogeoquímico e a biodiversidade do corpo d'água (CAO *et al.*, 2023). Geralmente, a sorção de contaminantes orgânicos a sólidos (sedimentos, solo e sólidos em suspensão) é regida por vários processos, como partição hidrofóbica, troca iônica, complexação e ligação de hidrogênio (DA SILVA *et al.*, 2011). Contaminantes orgânicos hidrofóbicos, com baixa solubilidade em água, ligam-se fortemente a sólidos em suspensão, que após a deposição formam sedimentos aquáticos e podem servir como reservatório ou sumidouro, podendo, futuramente, tornarem-se fonte difusa de contaminação da água (RUSINA *et al.*, 2019).

Coliformes termotolerantes

Um dos indicadores mais usados em todo o mundo para prever a presença de patógenos na água, comumente usado como indicador microbiológico de origem fecal e frequentemente relacionado diretamente com a *Escherichia coli*, que representa o único membro de coliforme termotolerante invariavelmente encontrado em fezes de animais de sangue quente (FOPPEN *et al.*, 2006; WIJESEKARA *et al.*, 2021). A sobrevivência de patógenos na água difere amplamente de horas ou semanas a meses ou até mais de um ano e depende do estado físico-químico da água, no entanto, a presença de coliformes termotolerantes na água deve ser investigada como indicador de microrganismos de contaminação fecal recente (KÜPPER *et al.*, 2022).

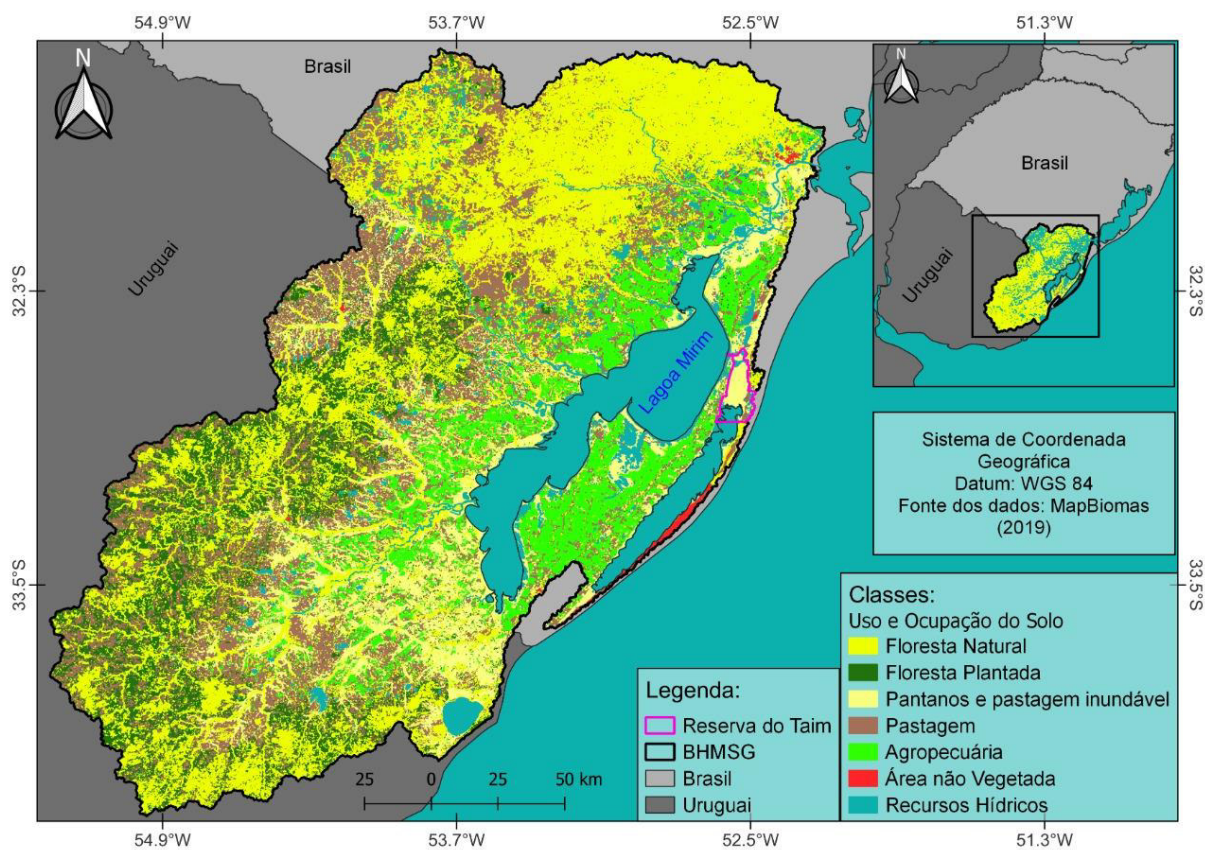
5 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental do trabalho proposto consistiu na validação e aplicação de um método multiresíduo para determinação de agrotóxicos em água superficial. A técnica de SPE foi utilizada para a extração e concentração dos compostos e a técnica de LC-MS/MS para a determinação. O estudo e aplicação do método empregando SPE e LC-MS/MS foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), da Escola de Química de Alimentos (EQA), na Universidade Federal do Rio Grande (FURG). As análises físico-químicas e microbiológicas das amostras de água foram desenvolvidas no Laboratório de Análise de Águas e Efluentes, da Agência de Desenvolvimento da Lagoa Mirim (ALM), na Universidade Federal de Pelotas (UFPEL).

5.1 Seleção dos analitos para o estudo

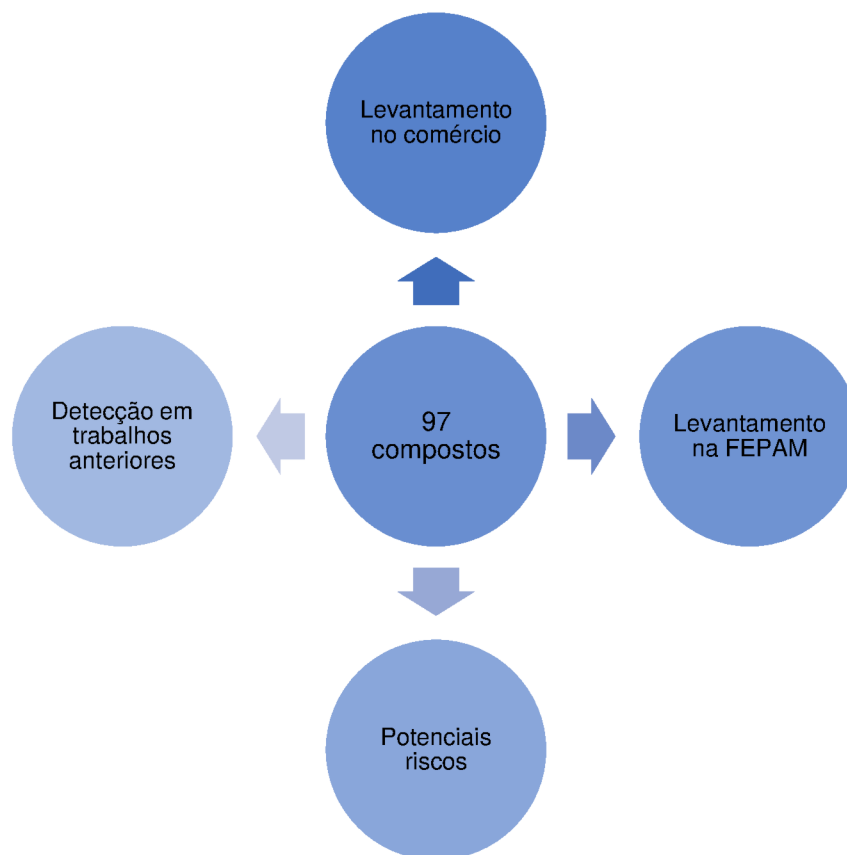
Considerando a intensa atividade agrícola no entorno da Lagoa Mirim (Figura 6), foi realizado um levantamento de dados dos principais agrotóxicos comercializados na região de estudo, bem como sua ampla aplicação e detecção nos últimos anos e potenciais riscos ao ambiente aquático, devido sua toxicidade, persistência e potencial aplicação generalizada. O levantamento foi realizado no comércio das cidades de Arroio Grande, Pelotas e Jaguarão, através da consulta dos produtos mais comercializados para o cultivo do arroz. Na FEPAM de Pelotas e na Secretaria da Agricultura da cidade de Arroio Grande obteve-se informações sobre os compostos existentes nas licenças ambientais das propriedades rurais com atividade de plantio agrícola do arroz na região. Assim, 97 compostos foram selecionados. Um resumo do levantamento de dados pode ser observado na Figura 7.

Figura 6 - Mapa de uso do solo da Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo.



Fonte: Autoria própria

Figura 7 - Levantamento de dados para escolha dos analitos.



5.2 Amostragem

Todas as amostras foram coletadas entre 0 e 30 cm da lâmina d'água, com o auxílio de um balde de aço inox e armazenadas em frascos de vidro âmbar (BRANDÃO *et al.*, 2018).

Durante a coleta e transporte, as amostras foram mantidas refrigeradas em caixas térmicas com gelo. A extração por SPE foi realizada em até 24 h após as amostragens.

5.2.1 Lagoa Mirim e afluentes

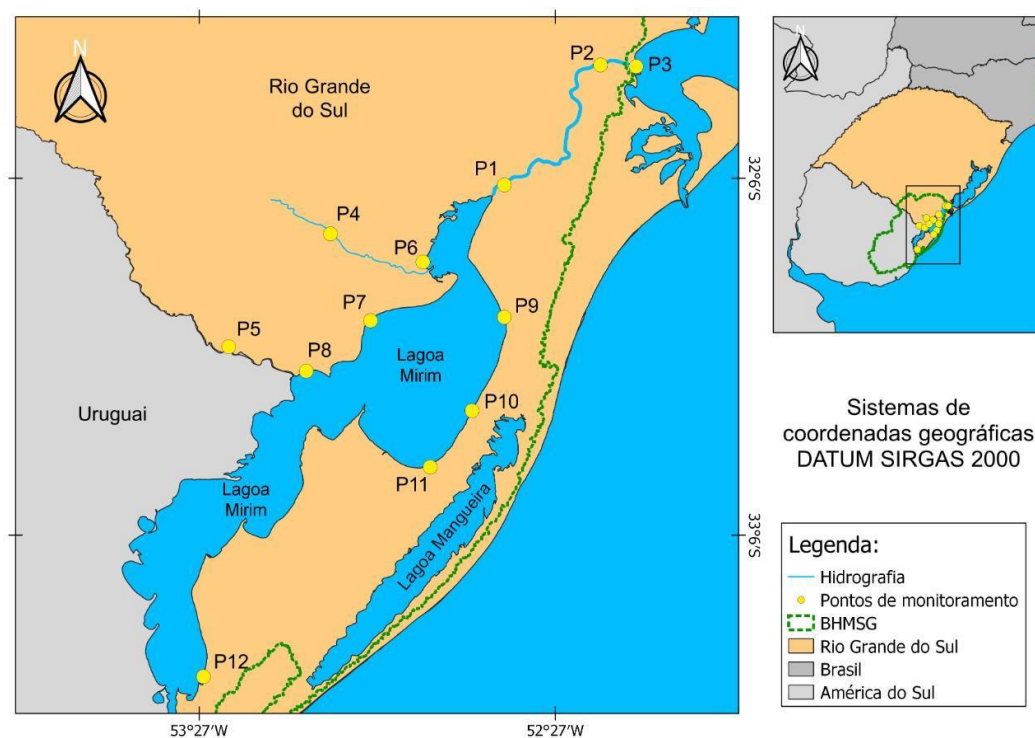
Foram realizadas 10 amostragens de água superficial em 7 pontos da Lagoa Mirim e 5 pontos em afluentes dessa Lagoa (Tabela 2 e Figura 8), durante o período de agosto de 2018 a julho de 2019. Dos sete pontos de amostragem na Lagoa Mirim,

quatro encontram-se na margem leste (Capilha, Curral Alto e Vila Anselmi) e três na margem oeste (Praia do Pontal, Fazenda Bretanhas e Fazenda São Francisco). Os locais nomeados como Vila de Santa Isabel, Anglo e Região da barra são pontos de amostragem no Canal São Gonçalo, um dos principais afluentes da Lagoa Mirim. Outros dois importantes afluentes são contemplados na amostragem: rio Arroio Grande e rio Jaguarão.

Nos pontos localizados no corpo da Lagoa Mirim, a coleta foi realizada a poucos metros da margem. Nos pontos localizados no Canal São Gonçalo (com exceção de Santa Isabel), a coleta foi realizada no corpo do canal utilizando-se embarcação. No rio Arroio Grande a coleta foi realizada em cima de uma ponte, com o auxílio de corda, que permitiu o acesso ao corpo do rio. No Rio Jaguarão e Santa Isabel a coleta foi realizada em um píer a poucos metros da margem.

Três amostragens não puderam ser realizadas devido às condições climáticas que impediram o acesso às áreas de amostragem. Foram elas: Bretanhas (dezembro/2018), Fazenda São Francisco e Curral Alto (julho/2019).

Figura 8 - Localização geográfica dos pontos amostrais na Lagoa Mirim e afluentes.



Fonte: Autoria própria

Tabela 2 - Descrição e georreferenciamento dos pontos de amostragem da Lagoa Mirim e afluentes

Identificação	Descrição dos pontos	Latitude sul	Longitude oeste
P1	Vila de Santa Isabel	31°76'14.72"	52°28'82.49"
P2	Anglo	31°79'11.84"	52°34'86.73"
P3	Região da Barra	31°82'03.16"	52°39'27.52"
P4	Arroio Grande	32°15'20.66"	53° 4'53.19"
P5	Rio Jaguarão	32°34'19.09"	53°22'1.62"
P6	Praia do Pontal	32°20'4.02"	52°49'18.39"
P7	Fazenda Bretanhas	32°29'12.70"	52°58'14.90"
P8	Fazenda São Francisco	32°38'24.95"	53° 8'57.77"
P9	Capilha	32°29'20.70"	52°35'35.36"
P10	Curral Alto	32°45'4.68"	52°41'2.55"
P11	Vila Anselmi	32°54'32.80"	52°48'5.90"
P12	Porto de Santa Vitória do Palmar	33°29'48.05"	53°26'17.56"

5.2.2 Distrito de irrigação do Chasqueiro

Foram realizadas 5 amostragens de água superficial em 3 afluentes da Lagoa Mirim e a jusante da barragem do Chasqueiro (Tabela 3 e Figura 9), durante o período de dezembro de 2018 a março de 2019, com intervalo de aproximadamente 21 dias entre as amostragens e contemplando o período de irrigação e colheita de arroz no distrito de irrigação do Chasqueiro.

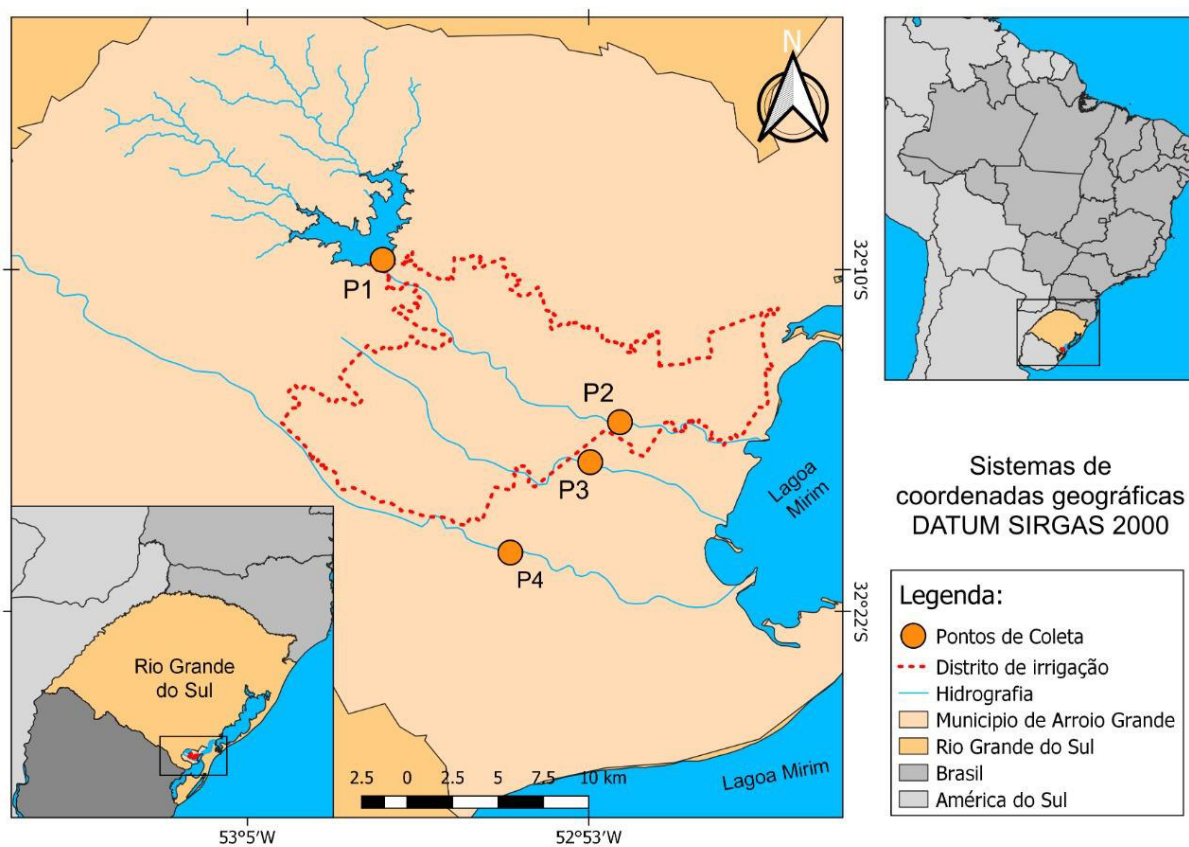
A amostragem de água da barragem ocorreu na calha parshall existente logo após a saída do reservatório e as amostragens nos rios foram realizadas no corpo dos mananciais, com medição de vazão simultaneamente, através do instrumento FlowTracker®, Xylem SonTek (USA).

Duas amostragens não puderam ser realizadas no Rio Arroio Grande devido ao seu alto nível de água, o que impediu o acesso à área de amostragem.

Tabela 3 - Descrição e georreferenciamento dos pontos de amostragem do Distrito de Irrigação do Chasqueiro

	Descrição dos pontos	Latitude sul	Longitude oeste
P1	Barragem do Chasqueiro	32°09'51"	53°00'39"
P2	Arroio Chasqueiro	32°15'27"	52°52'09"
P3	Arroio Canhada	32°16'58"	52°53'21"
P4	Arroio Grande	32°20'08"	52°56'09"

Figura 9 - Localização geográfica dos pontos amostrais no distrito de Irrigação do Chasqueiro.

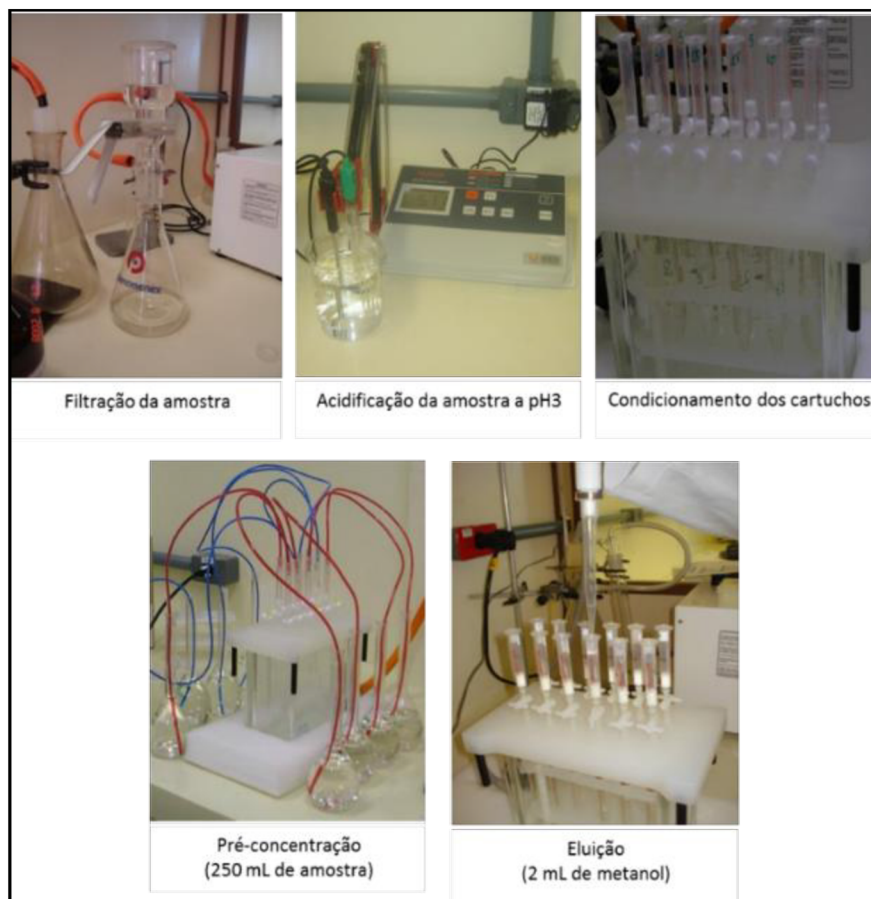


Fonte: Autoria própria

5.3 Preparo das amostras

O preparo das amostras foi realizado empregando SPE, conforme condições estabelecidas por Demoliner et al. (2010), uma técnica bem consolidada e amplamente utilizada no LACOM (CALDAS *et al.*, 2019; CALDAS *et al.*, 2013; CALDAS *et al.*, 2010). Antes do processo de extração, as amostras foram filtradas em membrana de éster de celulose (0,45 μm) e tiveram o pH ajustado em 3,0 com ácido fosfórico (1:1, v/v). Para controle da eficiência da extração, adicionou-se às amostras atrazina-d5 como padrão de recuperação. Os agrotóxicos foram extraídos por SPE, usando cartucho Chromabond C18 EC (500 mg, 5 mL), em triplicata. Estes foram condicionados com 3 mL de metanol, 3 mL de água ultrapura e 3 mL de água ultrapura acidificada (pH 3,0). Em seguida, 250 mL de amostra foi percolada pelo cartucho, a uma vazão de 10 mL min^{-1} . Após a percolação da amostra, os cartuchos foram secos sob vácuo por aproximadamente 10 minutos. Os analitos foram eluídos com 2 mL de metanol (1+1 mL) e os extratos foram analisados por LC-MS/MS. As principais etapas para extração e pré-concentração dos analitos estão representadas na Figura 10, que ilustra esse processo.

Figura 10 - Esquema do procedimento utilizado neste estudo para extração e pré-concentração de resíduos de agrotóxicos em água.



Fonte: Autoria própria

5.4 Instrumentação

- Balança Analítica de precisão modelo FA 2104N (Bioprecisa Brasil);
- Bomba à vácuo (Tecnal TE-058, Brasil);
- Micropipetadores automáticos com capacidade variável (100 – 1000 μL) (Labmate, Polônia);
- pHmetro – eletrodo de vidro combinado (Hanna pH20 pH21, Brasil);
- Sistema de filtração em membrana (Phenomenex, EUA);
- Sistema de Purificação de água Milli-Q Direct-Q UV3® Millipore (Millipore, USA);

- Cromatógrafo à líquido Alliance Separations Module 2695 (Waters, EUA) equipado com: amostrador automático, bomba quaternária, forno para coluna e sistema de degaseificação. Detector MS, Micromass® Quattro Micro™ API (Waters, Inglaterra), com ionização por Eletrospray; sistema de aquisição de dados através do software MassLynx e QuanLynx 4.0 (Waters, Inglaterra);
 - Coluna analítica Kinetex C18 (50 x 3 mm, 2,6 µm) (Phenomenex, EUA);
 - Gerador de nitrogênio Peak Scientifics (Instruments Ltda., Escócia);
 - Sistema Manifold AH0-6023 para SPE (Phenomenex, EUA).

5.5 Reagentes, Solventes e Materiais

- Água Ultrapura, purificada em sistema Direct-Q UV3® Millipore (resistividade 18,2 MΩ cm);
 - Acetonitrila e metanol grau HPLC (J.T Baker, USA);
 - Membrana filtrante de éster de celulose 0,45 µm de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro (Millipore, Brasil) – utilizadas para filtração das amostras de água;
 - Membrana filtrante de nylon 0,45 µm de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro (Millipore, Brasil) – utilizadas para filtração da fase móvel;
 - Frascos de vidro (vial), capacidade de 2,0 mL;
 - Frascos de vidro âmbar, capacidade de 1 L;
 - Cartuchos SPE Discovery® DSC-18 SPE, 500 mg, 6 mL (Sigma-Aldrich, Brasil);
 - Vidraria comum de rotina (balões volumétricos, pipetas volumétricas, béquer, etc).
 - Gás argônio analítico 5.0 usado como gás de colisão no sistema LC-MS/MS (White Martins, Brasil);
 - Ácido fosfórico 85% (Merck, Brasil);
 - Detergente neutro Extran® (Merck, Brasil);
 - Padrões sólidos dos compostos em estudo (Tabela 4).

5.6 Preparo das Soluções Analíticas

A solução estoque individual de cada composto, contendo 1000 mg L⁻¹ foi preparada pela dissolução dos padrões sólidos em acetonitrila, considerando o grau de pureza. As soluções foram armazenadas em frascos âmbar e estocadas a temperatura abaixo de -4 °C.

A partir das soluções estoque preparou-se uma solução trabalho contendo a mistura dos noventa e sete compostos na concentração de 5 mg L⁻¹, em metanol. Diluições desta solução trabalho foram utilizadas no preparo de curvas analíticas, assim como na padronização e validação do método.

Tabela 4 - Classe, grupo químico, pureza dos padrões sólidos e propriedades físico-químicas dos compostos em estudo

Composto	Classe (s)	Grupo Químico	Pureza (%)	pKa	log Kow	Koc	Solubilidade (mg L ⁻¹)
Acetamiprido	Inseticida	Neonicotinóide	99	0,7	0,80	200	2950
Aldicarbe	Inseticida	Oxima Carbamato	99	-	1,15	36	4330
Atrazina	Herbicida	Triazina	99	1,7	2,70	100	35
Azametifos	Inseticida	Organofosfato	99	-	1,05	25	1100
Azinfós etílico	Inseticida	Organofosforado	98	-	3,18	1500	4,5
Azinfós metílico	Inseticida	Organofosforado	99	5	2,96	1112	28
Azoxistrobina	Fungicida	Estrobilurina	99	-	2,50	589	6,7
Bentazona	Herbicida	Benzotiadiazinona	98	3,51	-0,46	55,3	7112
Boscalide	Fungicida	Anilida	99	-	2,96	-	4,6
Bromuconazol	Inseticida	Organofosforado	99	-	4,50	5363	0,64
Buprofezin	Inseticida e acaricida	Tiadiazinona	99	0,38	4,30	5741	2,43
Carbaril	Inseticida	Metilcarbamato de naftila	98	10,4	2,36	300	9,1
3-hidroxi-carbofurano	Insecticida, Acaricida e Nematicida	Benzofuranila metilcarbamato	98	3,78 e 2,16	2,32	70,85	353,9
Carboxina	Fungicida	Oxatina	99	0,5	2,30	99,4	134
Cimoxanil	Fungicida	Cianoacetamida oxima	97	9,3	0,67	-	780
Ciproconazol	Fungicida	Triazol	99	-	3,09	-	93
Clomazona	Herbicida	Isoxazolidinona	95	-	2,58	300	1212
Clorantraniliprole	Inseticida	Antranilamida	94	10,88	2,86	362	0,88
Clorfenvinfos	Acaricida e inseticida	Organofosforado	95	-	3,80	680	145
Clorpirifós metílico	Acaricida e inseticida	Organofosforado	97	-	4,00	4645	2,74
Diclorvos	Inseticida	Organofosforado	97	-	1,90	50	18000

Composto	Classe (s)	Grupo Químico	Pureza (%)	pKa	log Kow	Koc	Solubilidade (mg L ⁻¹)
Dicrotofós	Acaricida e inseticida	Organofosforado	97	-	- 0,5	75	1,00 10 ⁶
Difenoconazol	Fungicida	Triazol	99	1,07	4,36	-	15,0
Diflubenzuron	Inseticida	Benzoiluréia	99	-	3,89	-	0,08
Dimoxistrobina	Fungicida	Estrobilurina	99	-	3,59	-	4,3
Diniconazol	Fungicida	Triazol	99	-	4,30	-	4,00
Diuron	Herbicida	Uréia	97	-	2,84	680	35,6
Epoxiconazol	Fungicida	Triazol	99	-	3,30	-	7,1
Etiofencarbe	Inseticida	éster de carbamato	99	-	2,04	52	1900
Etoprofos	Nematicida e inseticida	Organofosforado	93	-	2,99	70	1300
Etoxisulfurom	Herbicida	Sulfolinuréia	99	5,28	1,01	134	5000
Famoxadone	Fungicida	Oxazol	99	-	4,65	3847	0,059
Fenamidone	Fungicida	Imidazol	99	-	2,80	-	7,8
Fenamifos	Nematicida	Organofosforado	93	-	3,30	446,2	345
Fenarimol	Fungicida	Pirimidinil carbinol	97	-	3,69	-	13,7
Fenoxicarbe	Inseticida e acaricida	Carbamato	99	-	4,07	-	7,9
Fentiona	Inseticida, formicida, acaricida e cupinicida	Organofosforado	97	-	4,84	1500	4,2
Fluasifope-p-butílico	Herbicida	Ácido ariloxifenoxipropiônico	97	-	4,50	3000	1,0
Flusilazol	Fungicida	Organosiliconado	99	2,5	3,87	1664	41,9
Flutolanil	Fungicida	Carboxamida	99	-	3,17	-	9,01
Flutriafol	Fungicida	Triazol	99	2,30	2,30	-	95
Furatiocarbe	Inseticida	Metilcarbamato de benzofuranila	99	-	4,60	577	11,0
Imazapique	Herbicida	Imidazolinona	99	2,00	2,47	137	2230

Composto	Classe (s)	Grupo Químico	Pureza (%)	pKa	log Kow	Koc	Solubilidade (mg L ⁻¹)
Imazapir	Herbicida	Imidazolinona	99	1,9	0,11	-	9740
Imazaquin	Herbicida	Imidazolinona	99	3,45	-1,09	-	102000
Imazetapir	Herbicida	Imidazolinona	99	2,1	1,49	52	1400
Imidacloprido	Inseticida	Neonicotinóide	98	-	0,57	-	610
Iprovalicarbe	Fungicida	Carbamato	97	-	3,00	482,8	17,8
Linuron	Herbicida	Uréia	99	12,13	3,2	860	63,8
Malationa	Acaricida e inseticida	Organofosforado	99	-	2,75	1800	148
Mecarbam	Acaricida e inseticida	Organofosforado	98	-	2,29	160	1000
Mefosfolam	Inseticida	Fosforamidato	97	-	1,04	-	57
Mepronil	Fungicida	Carboxamida	99	-	3,66	974	12,7
Metalaxil	Fungicida	Acilalaninato	99	-	1,75	162	8400
Metconazol	Acaricida e inseticida	Itraconazol	98	11,38	3,85	-	30,4
Metidationa	Acaricida e inseticida	Organofosforado	99	-	2,57	400	240
Metiocarbe	Insecticide	Phenyl methylcarbamate	99	-	3,18	-	27
Metiocarb sulfoxide	Insecticide	Carbamate ester	99	-	-	-	-
Metoxifenozone	Inseticida	Diacilhidrazina	99	-	3,72	402	3,3
Metsulfurom	Herbicida	sulfonsulfon	99	-	1,7	-	172
Miclobutanil	Fungicida	Triazol	99	2,3	2,89	-	132
Molinato	Herbicida	Tiocarbamato	99	-	2,86	190	1100
Monolinuron	Herbicida	Uréia	99	-	2,2	200	735
Nicosulfuron	Herbicida	Sulfonilureia	99	4,78	0,61	30	7500
Paraoxon	Inseticida	Organofosfato	99	-	1,98	48	3460
Pencicurom	Fungicida	Feniluréia	99	-	4,68	-	0,30

Composto	Classe (s)	Grupo Químico	Pureza (%)	pKa	log Kow	Koc	Solubilidade (mg L⁻¹)
Penconazol	Fungicida	Triazol	99	1,51	3,72	2205	73
Penoxulan	Herbicida	Triazolopirimidina	99	5,1	-0,602	73,2	408
Phosalone	Inseticida	Organofosfato	99	-	4,01	2063	1,4
Picoxistrobina	Fungicida	Estrobilurina	98	-	3,6	965	3,1
Piraclostrobina	Fungicida	Estrobilurina	97	-	3,99	9304	1,9
Pirazofos	Fungicida e inseticida	Fosforotioato de heterociclo	97	-	3,8	646	4,2
Piridafentiona	Inseticida e acaricida	Organofosforado	99	-	3,2	7211	100
Pirimetanil	Fungicida	Anilinopirimidina	98	3,52	2,84	-	110
Profenofos	Inseticida e acaricida	Organofosforado	98	-	1,7	2016	28
Propanil	Herbicida	Anilida	99	19,1	2,29	149	95
Propargite	Acaricida	Ester sulfito	99	-	5,7	-	0,215
Propiconazol	Fungicida	Triazol	97	1,09	3,72	1086	150
Quinalfos	Inseticida	Organofosforado	96	-	4,44	1465	17,8
Quincloraque	Herbicida	Quinolinas	99	4,34	-1,15	50	0,065
Quizalofop-p-etílico	Herbicida	ariloxifenoxipropionato	99	-	4,61	-	0,61
Simazina	Herbicida	Triazina	98	1,62	2,3	130	5
Tebuconazol	Fungicida	Triazol	98	5,0	3,7	-	36
Tebufenozida	Inseticida	Diacilhidrazina	97	-	4,25	605	0,83
Tebufenpirad	Inseticida e Acaricida	Pirazol	98	-	4,93	5992	2,39
Terbutilazina	Herbicida	Triazina	99	1,9	3,4	-	6,6
Tetraconazol	Fungicida	Triazol	97	0,65	3,56	-	156,6
Tiacloprido	Inseticida	Neonicotinóide	99	-	1,26	-	184
Tiametoxam	Inseticida	Neonicotinóide	99	-	-0,13	56,2	4100

Composto	Classe (s)	Grupo Químico	Pureza (%)	pKa	log Kow	Koc	Solubilidade (mg L⁻¹)
Tiobencarbe	Herbicida	Tiocarbamato	98	-	4,23	-	16,7
Tolcofos	Fungicida	Clorofenil	99	-	3,8	-	0,708
Triadimefom	Fungicida	Triazol	99	-	3,7	365	64
Triadimenol	Fungicida	Triazol	98	-	3,18	750	72
Triazofos	Inseticida, acaricida e nematocida	Organofosforado	99	-	3,55	358	35
Triciclazol	Fungicida	Triazol	99	-	1,4	169	596
Triflumurom	Inseticida	Benzoiluréia	99	-	4,90	2967	0,04
Vamidationa	Inseticida	Organofosforado	98	-	-4,21	70	4000

Solubilidade: em água a 20°C e pKa a 25 °C

Fonte: LEWIS (2016).

5.7 Condições cromatográficas

Para a determinação simultânea dos agrotóxicos foi empregado um cromatógrafo à líquido Alliance Separations Module 2695 (Waters, EUA) equipado com amostrador automático, bomba quaternária, forno para coluna e sistema de degaseificação, acoplado a um detector MS, Micromass® Quattro Micro™ API (Waters, Inglaterra), com ionização por Eletrospray e sistema de aquisição de dados através do software MassLynx e QuanLynx 4.1 (Waters, Inglaterra). As separações foram realizadas em coluna Kinetex C18 (50 x 3 mm, 2,6 µm). A fase móvel, composta por metanol e uma mistura de água ultrapura e metanol (98:2, v/v), ambas contendo 5 mmol L⁻¹ de formiato de amônio e 0,1% de ácido fórmico, foi filtrada a vácuo em membranas de nylon 0,45 µm e degaseificada em ultrassom durante 30 min. O modo gradiente foi empregado para eluição dos analitos, cujas condições utilizadas são apresentadas na Tabela 5. A vazão empregada foi de 0,3 mL min⁻¹.

Tabela 5 - Gradiente de eluição utilizado na separação dos compostos por LC-MS/MS

Tempo (min)	Metanol 5 mmol L ⁻¹ de formiato de amônio e 0,1% de ácido fórmico	Água:metanol (98:2, v/v) 5 mmol L ⁻¹ de formiato de amônio e 0,1% de ácido fórmico
0,0	30	70
8,0	95	5
12,0	95	5
13,0	30	70
18,0	30	70

As melhores condições de detecção foram obtidas pela realização de infusões diretas das soluções individuais, na concentração de 1,0 mg L⁻¹, no espectrômetro de massas, onde selecionou-se o modo de ionização da fonte (eletrospray positiva e/ou negativa), transições (m/z) a serem monitoradas, voltagem do cone para selecionar o íon precursor, energia de colisão para fragmentar o íon precursor e gerar íons produtos, temperatura da fonte de ionização e temperatura e vazão do gás de

dessolvatação para secagem do solvente. As condições gerais utilizadas para análise são descritas a seguir:

- Voltagem do capilar: 4,5 kV;
- Temperatura da fonte: 100°C;
- Temperatura de dessolvatação: 500°C;
- Vazão do gás de dessolvatação (N₂): 500 L h⁻¹.

Nessas condições foram obtidas a melhor resolução e formato dos picos cromatográficos, conforme pode ser observado nos cromatogramas da Figura A1. Dados de transições, voltagem do cone e energia de colisão são apresentados na Tabela A1.

5.8 Validação do método empregando SPE e LC-MS/MS para determinação de agrotóxicos

Neste trabalho a validação do método analítico foi realizada pela avaliação dos parâmetros descritos nos tópicos a seguir, conforme indicação do INMETRO e pela Comissão da Comunidade Europeia (INMETRO, 2020; SANTE, 2022).

5.8.1 Limites de detecção e limite de quantificação

O LOD instrumental (LODi) e o LOQ instrumental (LOQi) foram definidos considerando a relação sinal/ruído (s/n), calculada pelo software Masslynx 4.1 (Waters). O LODi foi estabelecido considerando as concentrações com relação s/n de no mínimo 3 e o LOQi, com relação s/n de no mínimo 10. Os limites instrumentais foram obtidos através de padronização por sobreposição na matriz, pelo preparo de soluções analíticas de diferentes concentrações no extrato da matriz.

O limite de quantificação do método foi estabelecido considerando a relação entre o LOQi e o fator de concentração da técnica de extração (SPE), que foi de 125 vezes. Os limites definidos foram avaliados experimentalmente por fortificações da matriz e considerados válidos quando apresentaram recuperações e desvio padrão relativo (RSD) nas faixas estabelecidas pelo Inmetro (2020) (Tabela 6 e Tabela 7).

5.8.2 Curva analítica e linearidade

A linearidade do método foi avaliada por padronização externa, com curvas analíticas preparadas no extrato da matriz (água superficial do Canal São Gonçalo, coletadas em local longe de fontes de contaminação por agrotóxicos). Essas curvas tiveram no mínimo 5 níveis de concentração e as injeções no LC-MS/MS foram realizadas em triplicata. Os dados de regressão linear foram obtidos com auxílio do software Masslynx 4.1 (Waters), em que foram avaliados os coeficientes de correlação linear (r). Antes de fazer a regressão, foi verificada a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração pelo gráfico de resíduos obtidos no software do equipamento.

5.8.3 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada através de ensaios de recuperação. Foram realizadas fortificações das amostras em quatro níveis de concentração para cada analito: 0,08; 0,4; 0,8 e 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As amostras fortificadas foram submetidas ao processo de extração (SPE) e análise (LC-MS/MS) em triplicata. A exatidão foi avaliada em termos de recuperação conforme a Equação 1, descrita abaixo:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C1-C2}{C3} \times 100 \quad (1)$$

Onde

C1 = Média das áreas do analito na amostra fortificada;

C2 = Média das áreas do analito na amostra sem adição do mesmo;

C3 = Média das áreas do analito adicionado à amostra.

Como critério de aceitação da exatidão utilizou-se a faixa de aceitação recomendada pela INMETRO (2020), apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Critério de aceitação para recuperação

Analito (%)	Unidade	Recuperação
100	100%	98 – 102
10	10%	98 – 102
1	1%	97 – 103
0,1	0,10%	95 – 105
0,01	100 ppm	90 – 107
0,001	10 ppm	80 – 110
0,0001	1 ppm	80 – 110
0,00001	100 ppb	80 – 110
0,000001	10 ppb	60 – 115
0,0000001	1 ppb	40 – 120

5.8.4 Precisão

A precisão do método foi avaliada pela repetibilidade e reprodutibilidade, expressa pelo coeficiente de variação (em %), também conhecido como desvio padrão relativo (RSD). Ambos parâmetros foram avaliados através da fortificação das amostras, em diferentes níveis de concentração, em triplicata, seguindo todo o procedimento de extração, e injetadas em triplicata, nas mesmas condições cromatográficas. A repetibilidade foi realizada no mesmo dia, pelo mesmo analista e a reprodutibilidade foi avaliada em dias, laboratório e equipamento diferentes.

O desvio padrão relativo (RSD) foi calculado da seguinte forma:

$$RSD (\%) = \left(\frac{S}{X_m} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde

S = estimativa do desvio padrão absoluto;

X_m = média das medidas em replicatas (n=9, 3 replicatas injetadas em triplicata).

Como critério de aceitação da repetibilidade e reprodutibilidade utilizou-se a faixa de aceitação recomendada pelo Inmetro (2020), apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Critério de aceitação para repetibilidade e reprodutibilidade

Concentração do analito	RSD (%)
100 ppm	5,3
10 ppm	7,3
1 ppm	11
100 ppb	15
10 ppb	21
1 ppb	30

5.9 Efeito matriz

O efeito matriz foi avaliado através de comparações dos coeficientes angulares das curvas analíticas preparadas no solvente e no extrato da matriz, conforme equação 3:

$$EM (\%) = \frac{a_1 - a_2}{a_2} \times 100 \quad (3)$$

Onde

a1 = Coeficientes angular da curva preparada no extrato da matriz;

a2 = Coeficientes angular da curva preparada no solvente.

5.10 Controle de qualidade nas determinações

Alguns procedimentos foram adotados durante a realização das análises a fim de assegurar a qualidade dos resultados. Avaliações do “branco” da matriz e da vidraria foram realizadas a cada batelada de análises para verificar e eliminar resultados falsos positivos, possíveis de ocorrer por contaminação no processo de extração, instrumento, materiais ou reagentes utilizados durante todo o processo. A sensibilidade e linearidade na faixa de trabalho das concentrações foram verificadas diariamente através das curvas analíticas. Além disso, antes do processo de extração, o padrão de recuperação atrazina-d5 foi adicionada nas amostras, para acompanhar a eficiência da extração e monitorar os erros de quantificação causados por efeitos matriz, além de possíveis flutuações instrumentais.

5.11 Caracterização físico-química das águas

Além do monitoramento da variabilidade espacial e sazonal de um corpo hídrico, a avaliação pontual de suas características físicas, químicas e microbiológicas é imprescindível para se conhecer a qualidade real da água de um corpo hídrico (BERTOSI *et al.*, 2013). Os parâmetros físico-químicos e microbiológicos dos mananciais estudados foram avaliados em todas as coletas. A Tabela 8 apresenta os parâmetros físico-químicos e microbiológicos utilizados. Com exceção dos parâmetros pH e condutividade, que foram determinados no momento da amostragem com medidor multiparâmetro de bolso K39-003PHC (Kasvi, China), as análises físico-químicas e microbiológicas foram realizadas no Laboratório de Análise de Águas e Efluentes da Agência de Desenvolvimento da Lagoa Mirim (ALM), na Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), que seguiram os métodos oficiais do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012) conforme Tabela 8.

A vazão da barragem foi medida por meio de uma calha Parshall instalada no final do reservatório. As vazões dos rios Chasqueiro, Canhada e Arroio Grande foram medidas por um ADV FlowTracker (Sontek).

Os dados de precipitação foram fornecidos pela estação meteorológica automática instalada no distrito de irrigação do Chasqueiro e Santa Isabel e por duas estações do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) localizadas em Pelotas (estação 83985) e Santa Vitória do Palmar (estação 83997).

Tabela 8 - Métodos utilizados na determinação dos parâmetros físico-químicos estudados em amostras de água superficial

Parâmetro	Método de Análise	Referência (APHA, 2012)	LOD
Clorofila a	Colorimétrico – Espectroscopia de UV-Vis	*	
Coliformes Termotolerantes	Tubos Múltiplos	9221 – E2	1,8 (NMP/100mL)
Condutividade	Condutivimétrico	2510 -B	-
Demanda Bioquímica de Oxigênio	Incubação por 5 dias	5210-B/ 4500-O - G	0,05 mg L ⁻¹
Fósforo total	Colorimétrico – Espectroscopia de UV-Vis	4500-P –C	0,20 mg L ⁻¹
Nitrogênio Total	Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	4500-Norg –B	5,0 mg L ⁻¹
Oxigênio Dissolvido	Titulométrico	4500-O –C	-
pH	Potenciométrico	4500H+ - B	-
Sólidos Totais	Gravimétrico	2540 -B	1,0 mg L ⁻¹
Turbidez	Nefelométrico	2130 -B	0,1 UNT

UNT = Unidade nefelométrica de turbidez

NMP = Número mais provável

*Cetesb (2014)

5.12 Índice de Qualidade da água (IQA)

No presente estudo, o índice de qualidade da água (IQA) utilizado foi o IQA-CETESB, que é uma adaptação do IQA-NSF (desenvolvido com o apoio da Fundação Nacional de Saneamento (NSF)). No Brasil, o índice foi adaptado para incluir parâmetros relacionados aos efluentes domésticos mais adequados ao monitoramento brasileiro e é composto pelas seguintes variáveis: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido, coliformes termotolerantes, pH, nitrogênio total, fósforo total, sólidos totais, turbidez e temperatura da água (DO VAL *et al.*, 2022). O IQA-CETESB é calculado usando a equação 4 (BANDA *et al.*, 2020).

$$\prod_{i=1}^n q_i w_i \quad (4)$$

Onde

IQA = Índice de Qualidade das Águas. Um número entre 0 e 100;

q_i = qualidade do i -ésimo parâmetro. Um número entre 0 e 100, obtido do respectivo gráfico de qualidade, em função de sua concentração ou medida (resultado da análise);

w_i = peso correspondente ao i -ésimo parâmetro fixado em função da sua importância para a conformação global da qualidade, isto é, um número entre 0 e 1

n = número de parâmetros que entram no cálculo do IQA.

Os valores do IQA são classificados em faixas, que variam entre os estados brasileiros (ANA, 2022). A classificação para as águas do Rio Grande do Sul é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Classificação dos valores de IQA para o estado do Rio Grande do Sul

Faixas de IQA	Avaliação da qualidade da água
91 - 100	Ótima
71 - 90	Boa
51 - 70	Regular
26 - 50	Ruim
0 - 25	Péssima

5.13 Tratamento de resíduos

Os resíduos gerados nesse trabalho foram armazenados em frascos devidamente rotulados de acordo com as regras definidas pela comissão de resíduos da FURG, sendo armazenados em espaços pré-definidos. Posteriormente, esses foram recolhidos e destinados adequadamente pela empresa contratada para essa finalidade.

5.14 Análise estatística

Após a padronização dos dados, a fim de suprimir a ordem de grandeza e as diferenças entre grupos variáveis, por meio da metodologia sugerida por Banda *et al.* (2020), os dados foram avaliados quanto à normalidade das variâncias usando o teste de Kolmogorov - Smirnov (teste K - S) e, como essas suposições não foram atendidas, o teste de Kruskal - Wallis (KW) foi aplicado.

O teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S) foi aplicado com um intervalo de confiabilidade de 95% e um nível de significância de 0,05. Vale destacar que, esse teste é usado com frequência no intuito de avaliar a qualidade do ajuste para uma amostra (WILKS, 2011).

Após a padronização e verificação da normalidade dos dados, escolheu-se o método estatístico adequado para investigar a relação entre os agrotóxicos e parâmetros físico-químicos e microbiológicos, assim como pluviosidade e vazão. Como os dados não apresentaram distribuição normal adotou-se o método do

coeficiente de correlação de Serman, pois o mesmo é utilizado quando as duas variáveis apresentem uma correlação não-linear (LIRA *et al.*, 2006; WILKS, 2011).

No teste estatístico de significância entre as concentrações de agrotóxicos nas áreas urbanas e agropecuárias a normalidade dos dados foi testada através do teste de Shapiro-Wilk e homoscedasticidade pelo teste de Levene. Como os dados não apresentaram distribuição normal o teste de significância utilizado foi teste-U (Mann-Whitney). Os pontos P2 a P5 foram considerados como zonas urbanas e os demais, como zonas agropecuárias.

Os resultados obtidos para o período de estudo foram analisados estatisticamente por meio do software IBM® SPSS® versão V28, com nível de significância de 0,05.

6 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Analitos selecionados

Do levantamento realizado no comércio das cidades de Pelotas e Jaguarão, na Secretaria de Agricultura da cidade de Arroio Grande e na FEPAM de Pelotas, foram informados o nome de 84 produtos comerciais de agrotóxicos, que compreendem 42 princípios ativos (Tabela 10).

Tabela 10 – Compostos informados na pesquisa de comercialização e uso de agrotóxicos

Nome comercial	Princípio Ativo
2,4- D Crop 806 SI	2,4 D
2,4-D Amina	2,4 D
2,4-D Amina 806 SI Genbra	2,4 D
2,4-D Amina 840 SI	2,4 D
2,4-D Amina Ccab 806 SI	2,4 D
2,4-D Nortox	2,4 D
Accurate	Metsulfurom-metílico
Actara WG	Tiametoxam
Adage	Tiametoxam
Ally	Metsulfurom-metílico
Altacor	Clorantraniliprole
Alterne	Tebuconazol
Aminamar	2,4 D
Amplo	Bentazona e Imazamoxi
Aurora 400EC	Carfentrazona-etílica Azoxistrobina e Tebuconazol
Azimut	Tebuconazol
Basagran	Bentazona
Bim 750 BR	Tricyclazol
Brio	Cresoxim-metílico e Epoconazol
Campeon	2,4 D
Clincher	Cialofope-butílico
Crucial	Glifosato
Cruiser 700	Thiametoxam
Decorum	2,4 D
Dinaxine	2,4 D
Dithane NT	Mancozebe

Nome comercial	Princípio Ativo
Dma 806	2,4 D
Dma806	2,4 D
Dociar	2,4 D
Eminent	Tetraconazol
Fastac DUO	Alfa-Cipermetrina
Field DUO	2,4 D
Fluente	2,4 D
Folicur	Tebuconazol
Fury 400 EC	Zeta-Cipermetrina
	Metominostrobrina e
Fusão	Tebuconazol
Gamit	Clomazona
Gamit 360 CS	Clomazona
Garlon 480 BR	Triclopir-butolítico
Glifosato 480 Agripec	Glifosato
Goal BR	Glifosato
	Cresoxim-metílico e
Guapo	Epoxiconazol
Heat	Saflufenacil
Imazetapir Plus Nortox	Imazetapir e Imazetapir
Imidacloprid Nortox	Imidacloprido
	Acetamiprido e Alfa-
Incrível	Cipermetrina
Kaiso Sorbie Br	Lambda-Cialotrina
Karate Zeon	Lambda-Cialotrina
Kasumin	Isoxazolidinona
Kifix	Imazapique e Imazapir
Manzate 800	Mancozebe
Metsuram 600 WG	Metsulfurom-metílico
Mustang	Zeta-Cipermetrina
	Zeta-Cipermetrina e
Mustang 350 EC	Piretróide
	Tebuconazol e
Nativo	Trifloxistrobina
Nome Comercial	Princípio
Nominee 400 Sc	Bispiribaque-sódico
Only	Imazapique e Imazapir
Ping	Permetrina
Pooper	2,4 D
Preciso	Glifosato
	Azoxistrobina e
PRIORI Extra	Ciproconazol
	Azoxistrobina e
Priori Top	Difenoconazol
Progibb	Ácido giberélico
Propiconazole Nortox	Propiconazol

Nome comercial	Princípio Ativo
Ricer	Penoxsulam
Rometsol 600 WG	Metsulfurom-metílico
Ronstar 250 BR	Metsulfurom-metílico
Roundup	Glifosato
Roundup Original DI	Glifosato
Safety	Etofenproxi
Score	Difenoconazol
SIRIUS 250 SC	Pirazosulfurom-etílico
Stam	Propanil
Talisman	Bifentrina e Carbosulfano
Tebufort	Tebuconazol
Triclon	Triclopir-butolítico
Trulymax	Diflubenzurom
Trunker	Triclopir-butolítico
Unizeb Gold	Mancozebe
Vezir	Imazetapir
Wolf	Metsulfurom-metílico
Zaphir	Imazetapir
Zartan	Metsulfurom-metílico

Além desse levantamento, foi verificado os compostos mais detectados em estudos de ocorrência de agrotóxicos na região de estudo.

Considerando os dados de comercialização, ocorrência, disponibilidade de padrões e possibilidade de determinação por cromatografia líquida, foram então selecionados 97 agrotóxicos para o estudo (Tabela 4).

6.2 Validação do método

6.2.1 Limites de detecção e quantificação

Os valores de LOD e LOQ instrumentais e do método são apresentados na Tabela 11. É recomendável que os limites de quantificação dos métodos desenvolvidos sejam menores ou iguais aos limites máximos permitidos pelos padrões de qualidade ambiental. Entre os agrotóxicos estudados, a legislação brasileira para águas superficiais só estabelece limites máximos para atrazina, carbaril, malationa e simazina. Devido a carência de limites legais para agrotóxicos não considerados poluentes prioritários em águas superficiais, as concentrações de agrotóxicos são frequentemente comparadas a valores admissíveis para água destinada ao consumo humano (FINGLER *et al.*, 2021). Então, neste trabalho foram utilizados como referência

os valores máximos estabelecidos pela União Europeia para água de consumo humano, que é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos individuais e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos totais (UNION, 2020).

Os LODs variaram de $0,004$ a $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e a maioria dos compostos apresentaram resultados menores que o limite estabelecido para agrotóxicos individuais ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$), com exceção de nove compostos, que na Tabela 11 estão grifados em negrito.

Tabela 11 - Limites de detecção e quantificação instrumental e do método

Agrotóxico	LODi (mg L^{-1})	LOQi (mg L^{-1})	LODm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQm ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Acetamiprido	0,0003	0,001	0,003	0,008
Aldicarbe	0,002	0,005	0,01	0,04
Atrazina	0,0003	0,001	0,003	0,008
Atrazina-d5	0,002	0,005	0,01	0,04
Azametifos	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Azinfós etílico	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Azinfós metílico	0,0003	0,001	0,003	0,008
Azoxistrobina	0,0003	0,001	0,003	0,008
Bentazona	0,002	0,005	0,01	0,04
Boscalide	0,003	0,01	0,03	0,08
Bromuconazol	0,02	0,05	0,1	0,4
Buprofezin	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Carbaril	0,0008	0,0025	0,007	0,02
3-hidroxi-carbofuran	0,002	0,005	0,013	0,04
Carboxina	0,0003	0,001	0,003	0,008
Cimoxanil	0,002	0,005	0,01	0,04
Ciproconazol	0,02	0,05	0,1	0,4
Clomazona	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Clorantranilprole	0,003	0,01	0,03	0,08
Clorfenvinfos	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Clorpirifos metílico	0,02	0,05	0,1	0,4

Agrotóxico	LODi (mg L ⁻¹)	LOQi (mg L ⁻¹)	LODm (µg L ⁻¹)	LOQm (µg L ⁻¹)
Diclorvos	0,02	0,05	0,1	0,4
Dicrotofos	0,002	0,005	0,01	0,04
Difenoconazol	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Diflubenzuron	0,003	0,01	0,03	0,08
Dimoxistrobina	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Diniconazol	0,003	0,01	0,03	0,08
Diuron	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Epoxiconazol	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Etiofencarbe	0,0003	0,001	0,003	0,008
Etoprofos	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Etoxisulfurom	0,0003	0,001	0,003	0,008
Famoxadone	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Fenamidone	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Fenamifos	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Fenarimol	0,002	0,005	0,01	0,04
Fenoxicarbe	0,0003	0,001	0,003	0,008
Fentiona	0,003	0,01	0,03	0,08
Fluasifope-p-butílico	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Flusilazole	0,0003	0,001	0,003	0,008
Flutolanil	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Flutriafol	0,002	0,005	0,01	0,04
Furatiocarbe	0,002	0,005	0,01	0,004
Imazapique	0,002	0,005	0,01	0,04
Imazapir	0,0008	0,0025	0,007	0,04
Imazaquin	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Imazetapir	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Imidacloprido	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Iprovalicarbe	0,0003	0,001	0,003	0,008
Linuron	0,0008	0,0025	0,007	0,04
Malationa	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Mecarbam	0,0003	0,001	0,003	0,008

Agrotóxico	LODi (mg L ⁻¹)	LOQi (mg L ⁻¹)	LODm (µg L ⁻¹)	LOQm (µg L ⁻¹)
Mefosfolam	0,0003	0,001	0,003	0,008
Mepronil	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Metalaxil	0,0003	0,001	0,003	0,008
Metconazol	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Metidationa	0,003	0,01	0,03	0,08
Metiocarbe	0,0003	0,001	0,003	0,008
Metiocarb sulfoxide	0,008	0,025	0,07	0,2
Metoxifenozone	0,0003	0,001	0,003	0,008
Metsulfurom	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Miclobutanil	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Molinato	0,02	0,05	0,1	0,4
Monolinurom	0,002	0,005	0,01	0,04
Nicosulfuron	0,002	0,005	0,01	0,04
Paraoxon	0,003	0,01	0,03	0,08
Pencicurom	0,0003	0,001	0,003	0,008
Penconazol	0,002	0,005	0,01	0,04
Penoxulam	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Phosalone	0,002	0,005	0,01	0,04
Picoxistrobina	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Piraclostrobina	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Pirazofos	0,0003	0,001	0,003	0,008
Piridafentiona	0,0003	0,001	0,003	0,008
Pirimetanil	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Profenofos	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Propanil	0,002	0,005	0,01	0,04
Propargite	0,002	0,005	0,01	0,04
Propiconazol	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Quinalfos	0,002	0,005	0,01	0,04
Quincloraque	0,03	0,1	0,3	0,8
Quizalofop-p-etílico	0,0003	0,001	0,003	0,008
Simazina	0,003	0,01	0,03	0,08

Agrotóxico	LODi (mg L ⁻¹)	LOQi (mg L ⁻¹)	LODm (µg L ⁻¹)	LOQm (µg L ⁻¹)
Tebuconazol	0,0003	0,001	0,003	0,008
Tebufenozida	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Tebufenpirad	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Terbutilazina	0,0003	0,001	0,003	0,008
Tetraconazol	0,002	0,005	0,013	0,04
Tiacloprido	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Tiametoxam	0,003	0,01	0,03	0,08
Tiobencarbe	0,0003	0,001	0,003	0,008
Tolcofos	0,003	0,01	0,03	0,08
Triadimefon	0,0008	0,0025	0,007	0,02
Triadimenol	0,02	0,05	0,1	0,4
Triazofos	0,0002	0,0005	0,001	0,004
Triciclazol	0,0003	0,001	0,003	0,008
Triflumurom	0,0003	0,001	0,003	0,008
Vamidationa	0,0003	0,001	0,003	0,008

LODi = Limite de detecção instrumental; LOQi = Limite de quantificação instrumental; LODm = Limite de detecção do método; LOQm = Limite de quantificação do método

Além disso, os valores de LOQ encontrados permitem a avaliação destes compostos em concentrações equivalentes ao que vem sendo detectado em amostras de águas superficiais em diferentes trabalhos (KAPSI *et al.*, 2019; PALMA *et al.*, 2014; RIZZI *et al.*, 2019).

6.2.2 Efeito Matriz

Em relação ao efeito matriz (EM), avaliado pela comparação da inclinação das curvas analíticas preparadas no solvente e no extrato, 19 analitos apresentaram efeito matriz de supressão (entre -20 e -62%) e 13 de enriquecimento (entre 21 e 67%), conforme apresentado na Tabela 12. Portanto, a quantificação dos analitos nas amostras de água foi realizada por padronização externa por superposição na matriz.

6.2.3 Curva analítica e faixa de trabalho

A determinação de todas as amostras foi realizada com curvas analíticas no extrato da matriz na faixa de trabalho de 0,5 a 100 µg L⁻¹. A Tabela 12 apresenta as equações da reta de regressão e os coeficientes de correlação linear (r) das curvas no extrato da matriz. Das curvas no extrato, com exceção da dimoxistrobina, todos os outros compostos apresentaram coeficientes de correlação maiores que 0,99, indicando que estas podem ser consideradas adequadas como modelo matemático (INMETRO, 2020).

Tabela 12 – Coeficientes das equações das retas das curvas analíticas no solvente e no extrato e efeito matriz (EM).

Analito	Curva no solvente			Curva no extrato			
	Coeficiente angular	r	R ²	Coeficiente angular	r	R ²	EM (%)
Acetamiprido	47319	0,9999	0,9999	41402	0,9993	0,9986	-14
Aldicarbe	11924	0,9991	0,9982	9845	0,9988	0,9975	-21
Atrazina	47215	0,9990	0,9981	38295	0,9989	0,9978	-23
Azametifos	34730	0,9987	0,9974	32278	0,9991	0,9982	-8
Azinfós etílico	8617	0,9986	0,9971	10509	0,9968	0,9936	18
Azinfós metílico	10089	0,9984	0,9968	30897	0,9992	0,9983	67
Azoxistrobina	73839	0,9993	0,9985	69130	0,9992	0,9984	-7
Bentazona	2782	0,9965	0,9930	1717	0,9984	0,9969	-62
Boscalide	15105	0,9996	0,9993	13273	0,9963	0,9927	-14
Bromuconazol	4799	0,9971	0,9942	5340	0,9996	0,9991	10
Buprofezin	72044	0,9999	0,9999	70244	0,9994	0,9988	-3
Carbaril	21025	0,9970	0,9941	17024	0,9990	0,9980	-24
3-hidroxi-carbofuran	18637	0,9999	0,9998	14461	0,9983	0,9967	-29
Carboxina	74482	0,9991	0,9981	60891	0,9990	0,9979	-22
Cimoxanil	25914	0,9999	0,9997	22612	0,9986	0,9973	-15
Ciproconazol	17851	0,9991	0,9982	21409	0,9995	0,9991	17
Clomazona	75263	0,9984	0,9968	67188	0,9998	0,9996	-12
Clorantraniliprole	2664	0,9982	0,9963	2534	0,9992	0,9983	-5
Clorfenvinfos	25299	0,9981	0,9962	27656	0,9990	0,9980	9
Clorpirifós metílico	3879	0,9986	0,9972	4114	0,9963	0,9926	6
Diclorvos	1786	0,9974	0,9949	1793	0,9950	0,9901	0
Dicrotofos	26557	0,9996	0,9992	25182	0,9993	0,9985	-5
Difenoconazol	21643	0,9972	0,9944	21678	0,9994	0,9988	0
Diflubenzuron	5044	0,9964	0,9929	5598	0,9992	0,9984	10
Dimoxistrobina	35909	0,9983	0,9965	24986	0,9945	0,9889	-44
Diniconazol	7120	0,9986	0,9971	6732	0,9992	0,9984	-6

Analito	Curva no solvente			Curva no extrato			
	Coeficiente angular	r	R ²	Coeficiente angular	r	R ²	EM (%)
Diuron	34748	0,9979	0,9958	31304	0,9989	0,9977	-11
Epoxiconazol	19628	0,9996	0,9993	24881	0,9985	0,9971	21
Etiofencarbe	50845	0,9988	0,9977	47632	0,9989	0,9978	-7
Etoprofos	34773	0,9983	0,9967	29834	0,9956	0,9913	-17
Etoxisulfurom	10346	0,9963	0,9926	17201	0,9972	0,9944	40
Famoxadone	4790	0,9962	0,9924	4096	0,9997	0,9995	-17
Fenamidone	20248	0,9994	0,9988	21173	0,9997	0,9994	4
Fenamifos	47329	0,9953	0,9905	62600	0,9989	0,9978	24
Fenarimol	3146	0,9955	0,9911	5118	0,9994	0,9987	39
Fenoxicarbe	21208	0,9974	0,9948	28010	0,9997	0,9994	24
Fentiona	15580	0,9953	0,9906	15833	0,9966	0,9933	2
Fluasifope-p-butílico	74304	0,9999	0,9997	72448	0,9991	0,9982	-3
Flusilazole	31007	0,9970	0,9940	25568	0,9992	0,9984	-21
Flutolanil	51405	0,9956	0,9913	52329	0,9994	0,9988	2
Flutriafol	39546	0,9987	0,9973	41904	0,9998	0,9995	6
Furatiocarbe	11554	0,9993	0,9987	13526	0,9997	0,9994	15
Imazapique	22841	0,9991	0,9982	23873	0,9994	0,9989	4
Imazapir	8464	0,9985	0,9971	11096	0,9994	0,9989	24
Imazaquin	9305	0,9992	0,9985	10734	0,9996	0,9992	13
Imazetapir	15620	0,9996	0,9992	16949	0,9997	0,9994	8
Imidacloprido	5118	0,9999	0,9998	8699	0,9990	0,9980	41
Iprovalicarbe	61977	0,9983	0,9965	57030	0,9991	0,9982	-9
Linuron	19941	0,9977	0,9953	18511	0,9988	0,9977	-8
Malationa	13830	0,9974	0,9948	14086	0,9995	0,9989	2
Mecarbam	25242	0,9980	0,9960	29788	0,9982	0,9964	15
Mefosfolam	58029	0,9963	0,9927	51348	0,9994	0,9987	-13
Mepronil	77856	0,9952	0,9905	63152	0,9978	0,9955	-23
Metalaxil	51329	0,9978	0,9957	45147	0,9995	0,9989	-14
Metconazol	21204	0,9993	0,9987	19915	0,9991	0,9983	-6
Metidationa	19788	0,9982	0,9964	18279	0,9990	0,9979	-8
Metiocarbe	75732	0,9974	0,9948	71921	0,9988	0,9977	-5
Metiocarb sulfoxide	41221	0,9997	0,9993	34238	0,9990	0,9980	-20
Metoxifenoziide	11904	0,9983	0,9966	11185	0,9963	0,9926	-6
Metsulfurom	13692	0,9971	0,9941	27342	0,9998	0,9995	50
Miclobutanil	14702	0,9967	0,9933	14537	0,9995	0,9990	-1
Molinato	8405	0,9944	0,9887	13771	0,9983	0,9966	39
Monolinuron	19333	0,9992	0,9984	17141	0,9994	0,9988	-13
Nicosulfuron	13996	0,9997	0,9993	19034	0,9998	0,9997	26
Paraoxon	48634	0,9999	0,9998	45577	0,9996	0,9992	-7
Pencicurom	84503	0,9994	0,9989	88004	0,9985	0,9970	4
Penconazol	25098	0,9954	0,9909	24394	0,9965	0,9931	-3
Penoxulan	5980	0,9980	0,9961	13705	0,9998	0,9997	56

Analito	Curva no solvente			Curva no extrato			
	Coeficiente angular	r	R ²	Coeficiente angular	r	R ²	EM (%)
Phosalone	8738	0,9958	0,9916	9485	0,9989	0,9978	8
Picoxistrobina	70474	0,9980	0,9960	48265	0,9990	0,9979	-46
Piraclostrobina	34927	0,9992	0,9983	36432	0,9992	0,9983	4
Pirazofos	18656	0,9972	0,9945	23804	0,9980	0,9960	22
Piridafentiona	32787	0,9911	0,9823	50087	0,9994	0,9988	35
Pirimetanil	20829	0,9985	0,9970	19186	0,9994	0,9988	-9
Profenofos	24784	0,9998	0,9996	24503	0,9995	0,9991	-1
Propanil	17930	0,9980	0,9960	23725	0,9999	0,9998	24
Propargite	33294	0,9996	0,9993	29484	0,9974	0,9948	-13
Propiconazol	25260	0,9995	0,9989	24711	0,9995	0,9990	-2
Quinalfos	17956	0,9994	0,9989	25289	0,9964	0,9927	29
Quincloraque	999	0,9970	0,9939	2475	0,9966	0,9932	60
Quizalofop-p-etílico	50425	0,9997	0,9994	46464	0,9992	0,9984	-9
Simazina	15722	0,9997	0,9995	11796	0,9994	0,9987	-33
Tebuconazol	28934	0,9971	0,9942	30515	0,9997	0,9994	5
Tebufenozida	33590	0,9994	0,9988	38249	0,9992	0,9985	12
Tebufenpirad	19024	0,9999	0,9998	17916	0,9993	0,9987	-6
Terbutilazina	83971	0,9989	0,9977	73646	0,9993	0,9986	-14
Tetraconazol	13425	0,9973	0,9946	12599	0,9974	0,9947	-7
Tiacloprido	54039	0,9995	0,9991	45035	0,9991	0,9981	-20
Tiametoxam	10445	0,9996	0,9992	11311	0,9995	0,9990	8
Tiobencarbe	58774	0,9998	0,9996	60243	0,9986	0,9973	2
Tolcofos	6514	0,9953	0,9907	8234	0,9964	0,9929	21
Triadimefom	11604	0,9938	0,9876	10532	0,9995	0,9991	-10
Triadimenol	3693	0,9963	0,9925	4705	0,9993	0,9986	22
Triazofos	81749	0,9995	0,9990	97061	0,9991	0,9981	16
Triciclazol	50829	0,9996	0,9992	39705	0,9997	0,9993	-28
Triflumurom	18316	0,9994	0,9987	18616	0,9997	0,9994	2
Vamidationa	10038	0,9997	0,9994	9194	0,9984	0,9968	-9

6.2.4 Exatidão e precisão

Para avaliação da exatidão do método foram realizados ensaios de recuperação em quatro níveis de concentração (0,08; 0,4; 0,8 e 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$). Devido ao grande número de compostos e a diversidade de LOQs encontrados, foi definido como menor nível de fortificação o valor de LOQ mais próximo ao limite estabelecido pela União Europeia (UNION, 2020). A exatidão foi avaliada nesses quatro níveis para 90 compostos e em três níveis (0,4; 0,8 e 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) para 8 compostos, pois esses

apresentaram LOQ maior que $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$, não podendo ser avaliados no menor nível de fortificação. Na Tabela 13 são apresentados os valores de recuperação e RSD para cada nível de concentração.

As recuperações para os agrotóxicos em estudo apresentaram resultados entre 46 e 145%. Considerando as recomendações do INMETRO, 92% dos resultados de exatidão apresentaram valores de recuperação satisfatórios (Tabela 6) e, quanto à precisão, 98% dos resultados apresentaram RSD dentro da faixa recomendada (Tabela 7). Ainda, de acordo com o guia SANTE de validação, uma faixa de recuperações entre 60 e 140% pode ser aceita para recuperações individuais em análises multirresíduo de rotina (SANTE, 2022).

A reprodutibilidade foi avaliada no Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) com o equipamento UHPLC-MS/MS, modelo Xevo TQ – Waters e coluna analítica ACQUITY UPLC BEH C18 $1,7 \mu\text{m} - 2,1 \times 50 \text{ mm}$. A fase móvel empregada foi (A) água:metanol (98:2, v/v) e (B) metanol, ambas contendo 5 mmol L^{-1} de formiato de amônio e ácido fórmico 0,1% (v/v); com vazão $0,225 \text{ mL min}^{-1}$ e $10 \mu\text{L}$ de volume de injeção. Utilizou-se modo de eluição gradiente de acordo com a Tabela A2. Por se tratar de um equipamento de maior sensibilidade as recuperações foram feitas em concentrações mais baixas que as realizadas no LACOM. Nessa etapa da validação, com exceção de duas fortificações, os valores de recuperação apresentaram-se na faixa de 42 a 135% e a maioria dos compostos apresentou valores de RSD até 30%.

Dessa forma, os resultados obtidos são satisfatórios e o método pode ser considerado exato e preciso para todos os analitos em estudo.

Analitos	Repetibilidade								Reprodutibilidade							
	Níveis de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)								Níveis de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	0,08		0,4		0,8		1,6		0,008		0,004		0,008		0,04	
	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
Fluazifope-p-butílico	72	10	79	20	97	11	91	14			97	13	93	1	75	9
Flusilazole	87	18	93	17	100	13	102	9	98	33	104	34	107	13	10	20
Flutolanil	102	12	111	5	97	5	110	6			71	21	103	14	91	15
Flutriafol	87	20	103	17	109	15	111	13	42	16	77	22	112	16	93	9
Furatiocarbe	93	11	83	17	108	7	103	6	128	15	100	15	103	11	98	5
Imazapique	102	12	99	17	112	8	108	4			100	16	86	4	85	17
Imazapir	126	8	105	19	112	15	111	14			100	12	119	5	95	6
Imazaquin	115	18	108	15	101	9	106	8			114	8	118	2	10	6
Imazetapir	84	18	113	10	113	5	106	4			104	11	118	4	98	5
Imidacloprido	89	30	145	13	97	15	113	5			94	18	117	7	94	10
Iprovalicarbe	129	10	114	7	95	8	104	7			112	19	126	2	99	9
Linuron	122	19	102	8	96	13	105	10			92	18	109	28	92	14
Malationa	99	13	113	9	93	18	120	5			78	15	82	3	96	10
Mecarbam	99	16	112	11	92	9	106	5			43	21	122	24	10	12
Mefosfolam	96	12	103	9	101	6	95	5			113	12	117	8	95	6
Mepronil	109	7	115	5	91	5	112	5					110	4	10	16
Metalaxil	101	15	104	7	91	7	99	7			103	13	127	1	98	6
Metconazol	83	19	106	13	100	15	118	11			94	25	112	13	10	7
Metidationa	96	18	126	20	119	11	104	11			118	15	120	5	99	9
Metiocarbe	93	7	108	5	114	5	116	9			109	16	122	7	10	4
Metiocarbe sulfoxide			112	34	132	25	101	16			115	16	119	6	94	7
Metoxifenoziide	95	12	88	8	94	8	92	7			126	18	127	22	89	23
Metsulfurom	80	12	110	9	94	8	104	4	46	16	77	23	111	7	95	10
Miclobutanil	105	28	86	23	94	10	102	13			120	24	113	21	95	18
Molinato			114	18	102	12	111	10					111	15	97	15
Monolinuron	90	15	106	18	84	15	95	9			97	24	116	3	95	7
Nicosulfuron	116	18	101	9	108	11	112	8			99	13	114	1	95	6
Paraoxon	104	13	108	10	94	11	100	6			113	11	121	6	95	4
Pencicuumom	106	14	89	13	104	10	105	4			121	16	124	10	10	7
Penconazol	101	17	95	11	107	9	106	9	117	38	99	22	111	18	10	14
Penoxsulam	90	7	95	8	110	11	101	10	62	16	83	24	135	2	10	10
Phosalone	79	42	71	22	114	19	101	20			110	18	107	54	86	16
Picoxistrobina	101	9	104	9	104	7	109	5			88	33	122	24	11	22
Piraclostrobina	89	12	100	8	86	7	101	5			93	17	115	8	91	13
Pirazofos	89	15	102	9	77	10	97	5			103	17	118	4	98	12
Piridafentiona	81	8	109	5	95	8	106	7	122	32	89	31	121	4	83	18
Pirimetanil	88	11	109	12	47	19	76	15			69	22	82	12	88	5
Profenofos	112	14	99	10	99	17	92	10			76	14	98	15	91	5
Propanil	113	18	110	6	110	10	121	8			81	27	116	6	95	14

Analitos	Repetibilidade								Reprodutibilidade							
	Níveis de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)								Níveis de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	0,08		0,4		0,8		1,6		0,008		0,004		0,008		0,04	
	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
Propargite	48	37	53	12	74	18	73	11			96	7	79	3	63	3
Propiconazol	82	14	98	9	93	9	107	4			74	36	107	9	10	5
Quinalfos	84	22	99	14	108	8	111	10			97	33	125	8	85	22
Quincloraque					102	12	133	18					101	3	80	9
Quizalofope-p-etílico	89	20	81	16	99	13	94	9			111	14	103	2	92	4
Simazina	93	22	134	28	88	24	91	23	86	25	109	21	120	10	99	6
Tebuconazol	78	11	87	10	67	9	78	11	43	18	46	13	94	1	74	10
Tebufenozida	117	9	111	6	120	7	123	7			67	28	103	18	10	26
Tebufenpirad	76	20	71	14	96	8	99	7			100	9	96	9	86	7
Terbutilazina	129	8	113	5	97	4	112	7			97	19	112	14	96	7
Tetraconazol	91	26	101	13	102	7	100	9			86	25	122	23	11	15
Tiacloprido	101	9	111	7	89	6	100	6			113	6	105	7	93	7
Tiametoxam	105	27	103	16	84	10	105	10			113	18	120	2	98	7
Tiobencarbe	85	11	95	13	99	10	107	6			107	15	350	4	10	27
Tolcofos	46	40	80	22	67	29	80	11			116	29	92	17	72	13
Triadimefon	124	19	124	10	90	11	109	9			68	21	115	15	87	20
Triadimenol			117	27	107	20	99	11			86	32	102	40	99	22
Triazofos	106	7	116	8	98	6	106	10	109	34	87	23	126	7	82	20
Triciclazol	89	12	110	5	111	7	111	6			73	10	120	1	99	5
Triflumurom	84	19	85	21	106	12	117	4	79	38	80	19	104	15	84	18
Vamidotiona	99	15	114	6	91	8	104	6			109	23	120	8	96	12

6.3 Ocorrência de agrotóxicos em amostras de água e avaliação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos

6.3.1 Lagoa Mirim e afluentes

Um total de 117 amostras de água foram coletadas na Lagoa Mirim e afluentes entre agosto de 2018 e julho de 2019 em doze (12) pontos de coleta. O número de contaminantes encontrados e a respectiva frequência de detecção variaram entre as amostras (Tabela 14). Em 95% das amostras analisadas foi encontrado pelo menos um agrotóxico. Entre os 97 compostos-alvo, 31 foram detectados, com frequências de detecção de 1,0% (imazaquin e diniconazol) a 53% (triciclazol), e concentração de $<0,004 \mu\text{g L}^{-1}$ (buprofezin) a $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (clomazona). O triciclazol, azoxistrobina e atrazina, foram os compostos que apresentaram maior frequência de detecção, sendo detectados em mais de 30% das amostras analisadas.

Dos compostos mais detectados, a azoxistrobina e o triciclazol pertencem à classe dos fungicidas, a qual, segundo (ZHANG *et al.*, 2021), ocorrem amplamente em sistemas aquáticos e podem ser altamente tóxicos para uma ampla gama de organismos.

A azoxistrobina foi detectada em concentrações entre $<0,008$ e $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$. Outros estudos encontraram esse fungicida com alta frequência de detecção em águas de riacho dos Estados Unidos e em concentrações entre $0,13$ e $3,90 \mu\text{g L}^{-1}$ (TIAN *et al.*, 2021). No Brasil, a azoxistrobina foi reportada em águas de rio do estado de São Paulo em concentrações entre $0,009$ e $0,037 \mu\text{g L}^{-1}$ (MONTAGNER *et al.*, 2014). O triciclazol apresentou concentração máxima de $1,05 \mu\text{g L}^{-1}$, inferior ao encontrado na Lagoa Albufera ($5,93 \mu\text{g L}^{-1}$), na costa mediterrânea espanhola, durante o período de cultivo de arroz (CALVO *et al.*, 2021). No trabalho de (WANG *et al.*, 2021), além da azoxistrobina o triciclazol foi um dos agrotóxicos mais detectados. A atrazina, um dos compostos mais frequentemente detectados neste estudo, tem o seu uso proibido na União Europeia desde 2004, porém no Brasil esse herbicida foi o quinto ingrediente ativo mais comercializado, com mais de 23.000 toneladas vendidas em 2019 (DE ARAÚJO *et al.*, 2022) e tem sido frequentemente relatado em águas superficiais brasileiras (MONTAGNER *et al.*, 2014; SODRÉ *et al.*, 2018; VALENZUELA *et al.*, 2019).

Imazetapir, imazapir e clomazona são herbicidas amplamente utilizados em lavouras de arroz no sul do Brasil e possuem alta persistência e solubilidades em água que aumentam a mobilidade no ambiente, o que pode explicar a alta frequência de detecção desses compostos nas amostras analisadas neste estudo (MARTINI *et al.*, 2013; STORCK *et al.*, 2022; ZANELLA *et al.*, 2002).

A concentração de agrotóxicos encontrada em cada amostra de água pode ser observada nas Tabelas A3 a A12.

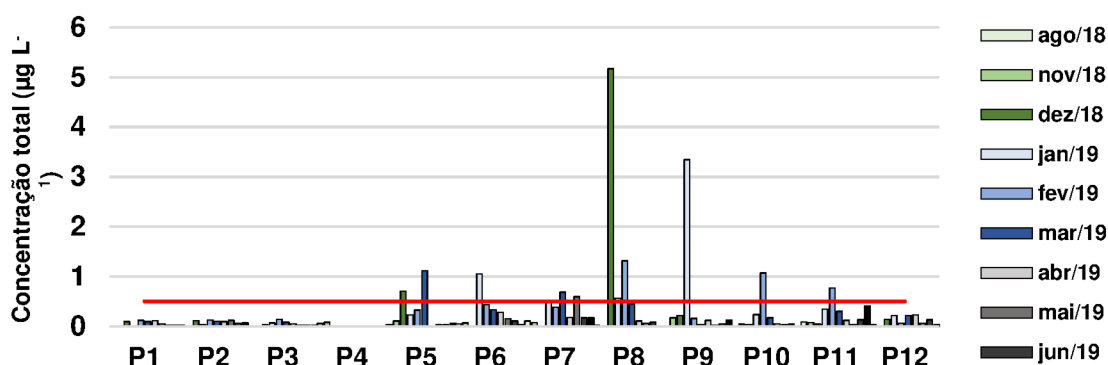
Tabela 14 - Agrotóxicos encontrados em águas superficiais da Lagoa Mirim e afluentes e seus respectivos valores mínimos, máximos, média e frequência.

Composto	Classe	Mínimo	Máximo	Média	Frequência
		(µg/L)			(%)
Acetamiprido	Inseticida	<0,008	0,037	0,037	3
Atrazina	Herbicida	<0,008	0,15	0,024	32
Azametifos	Inseticida	<0,02	<0,02	<0,02	2
Azoxistrobina	Fungicida	<0,008	0,32	0,051	33
Bentazona	Herbicida	<0,04	0,075	0,057	4
Boscalide	Fungicida	<0,08	<0,08	<0,08	3
Buprofezin	Inseticida	<0,004	0,019	0,011	17
Carbaril	Inseticida	<0,02	0,037	0,028	10
Carboxina	Fungicida	<0,008	<0,008	<0,008	2
Ciproconazol	Fungicida	<0,4	<0,4	<0,4	13
Clomazona	Herbicida	<0,02	3,42	0,23	22
Clorantranilprole	Inseticida	<0,08	0,20	0,20	23
Diniconazol	Fungicida	<0,08	<0,08	<0,08	1
Epoxiconazol	Fungicida	<0,02	0,24	0,062	13
Etoxisulfurom	Herbicida	<0,008	0,0094	0,0094	3
Flutriafol	Fungicida	<0,04	0,17	0,12	15
Imazapique	Herbicida	<0,04	0,40	0,40	21
Imazapir	Herbicida	<0,04	0,68	0,16	26
Imazaquin	Herbicida	0,023	0,023	0,023	1
Imazetapir	Herbicida	<0,02	0,64	0,083	29
Imidacloprido	Herbicida	<0,02	0,070	0,041	12
Metconazol	Fungicida	<0,02	<0,02	<0,02	2
Metoxifenoziide	Inseticida	<0,008	0,054	0,020	18
Metsulfurom	Herbicida	<0,02	<0,02	<0,02	2
Penoxsulam	Herbicida	<0,02	0,023	0,023	6
Picoxistrobina	Fungicida	0,011	0,011	0,0087	3
Propiconazol	Fungicida	<0,02	0,21	0,12	6
Quincloraque	Herbicida	<0,8	2,96	1,94	24
Terbutilazina	Herbicida	<0,008	0,082	0,037	11
Tiametoxam	Inseticida	<0,08	<0,08	<0,08	7
Triciclazol	Fungicida	<0,008	1,05	0,14	54

6.3.1.1 Distribuição espaço-temporal de agrotóxicos na Lagoa Mirim e afluentes

A Figura 11 apresenta o total de agrotóxicos encontrados nos pontos de coleta em cada campanha de amostragem, assim como o limite máximo de resíduos (LMR) permitidos pela legislação europeia, que é de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma total de agrotóxicos em água para consumo humano (UNION, 2020). Este padrão de qualidade é comumente utilizado para águas superficiais, já que os únicos limites existentes para esse tipo de água são para compostos prioritários (FINGLER *et al.*, 2021).

Figura 11 - Concentração total de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes.



Fonte: Autoria própria

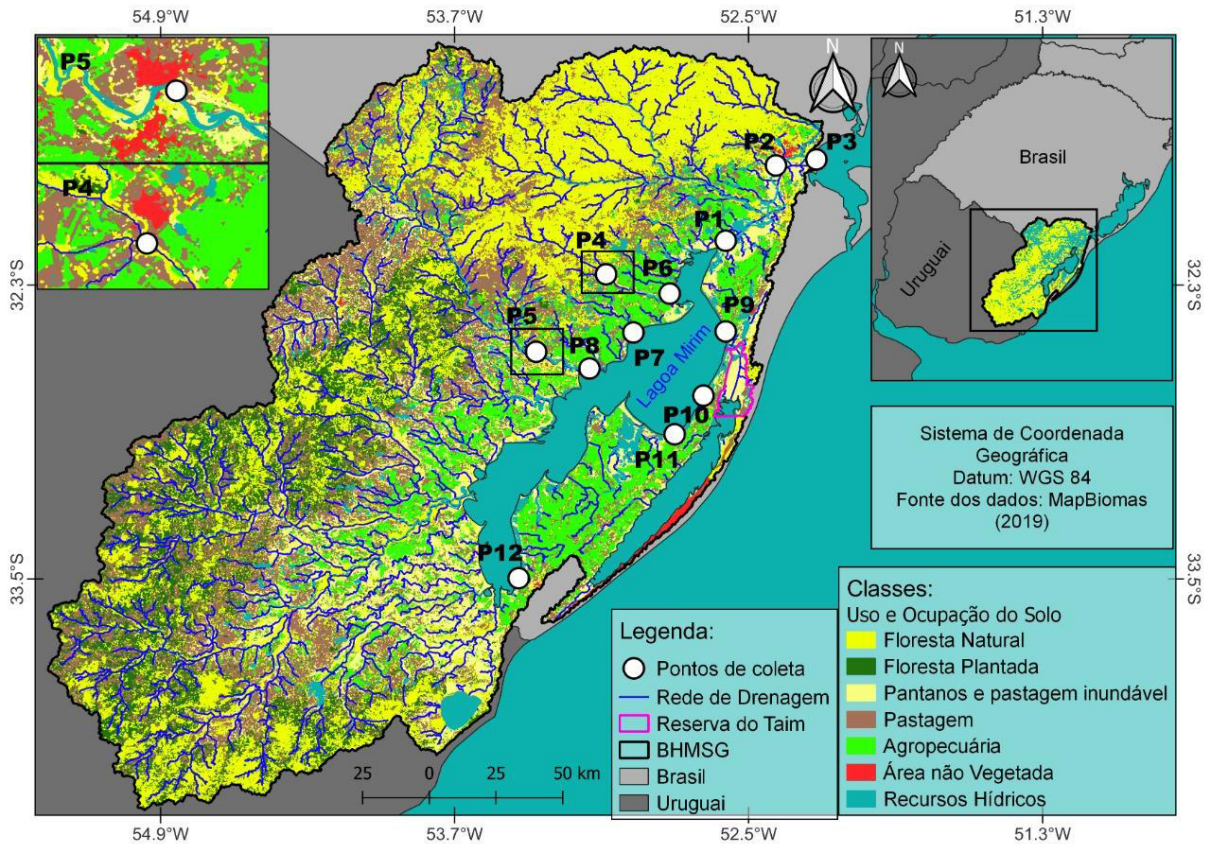
Dos pontos de coleta localizados na Lagoa Mirim (LM), os que apresentaram maior somatório de agrotóxicos acima do LMR foram os pontos 7 e 8, localizados na margem esquerda da LM e próximos de importantes afluentes da rede de drenagem na porção brasileira da BHMSG que, até o exutório (Lagoa Mirim), percorrem regiões densamente agrícolas (Figura 12).

Os pontos de coleta 9, 10 e 11, da margem direita da LM, embora não estejam localizados próximos a grandes redes de drenagem, apresentaram, em pelo menos uma das coletas, somatório das concentrações de agrotóxicos acima do máximo estabelecido pela legislação europeia ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$). Os pontos 9 e 10 por sua vez, se destacaram pelos maiores picos de concentrações observados na margem leste, que neste contexto é especialmente preocupante devido à proximidade desses pontos de coleta com uma zona de proteção ambiental, a reserva ecológica do TAIM, demarcada na Figura 12.

A Estação Ecológica do Taim é uma unidade de conservação brasileira, localizada na porção sul da faixa litorânea do Estado do Rio Grande do Sul, entre a lagoa Mirim e o Oceano Atlântico, a 32°50' S e 52°26' W, com uma área total de 32.806,31 ha, recentemente designada como Sítio Ramsar (n° 2298), que tem como objetivo proteger o ecossistema e recursos hídricos, sendo responsável pela proteção de espécies ameaçadas de extinção (GOMES *et al.*, 1982; QUINTELA *et al.*, 2019; XAVIER *et al.*, 2019).

Embora as áreas protegidas devam ser destinadas a conservação da natureza a longo prazo com serviços ecossistêmicos e valores culturais associados (CASTRO *et al.*, 2021), os resultados encontrados no presente estudo demonstram um risco potencial da perda de biodiversidade e serviços ecossistêmicos nessa unidade de conservação, a reserva ecológica do TAIM. A contaminação da água por agrotóxicos em unidades de conservação tem sido relatada em todo o mundo (GERBER *et al.*, 2016; ROLÓN *et al.*, 2021).

Figura 12 - Mapa de uso do solo na Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo com demarcações e pontos de coleta.



Fonte: Autoria própria

Os pontos 1, 2 e 3 encontram-se dentro do padrão de qualidade estabelecido pela EU (2020), quanto ao total de agrotóxicos, entretanto apresentaram grande frequência de compostos detectados. Esses pontos estão localizados no Canal São Gonçalo, que liga a Lagoa Mirim a Laguna dos Patos e que, dentre outros usos, após tratamento, é utilizado para o abastecimento de água potável da cidade de Rio Grande. (CALDAS *et al.*, 2019) encontraram na água tratada proveniente desse manancial, dentre outros, seis compostos também detectados no presente estudo (atrazina, azoxistrobina, clomazona, epoxiconazol, imazetapir, quincloraque), o que evidencia a importância do monitoramento da ocorrência de agrotóxicos no Canal São Gonçalo, que, apesar do uso nobre dado às suas águas, sofre impacto da agricultura. Mesmo os pontos amostrais localizados mais próximos a zonas urbanas (P2 e P3), com menor área ocupada por atividades agropecuárias em suas adjacências,

apresentaram a presença de agrotóxicos, podendo justificar-se pelo fato de o Canal São Gonçalo receber águas de importantes afluentes, como o Rio Piratini, que ao longo de sua extensão aproxima-se de locais com intensa atividade agrícola. Em 2008, a presença de agrotóxicos no Rio Piratini foi observada com o mesmo padrão de contaminação do Canal São Gonçalo (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008). Agrotóxicos também foram encontrados em zonas urbanas por Zhang *et al.* (2021), que relacionaram as atividades agrícolas à presença de alguns agrotóxicos no rio Tonghui, o principal rio de drenagem urbana de Pequim.

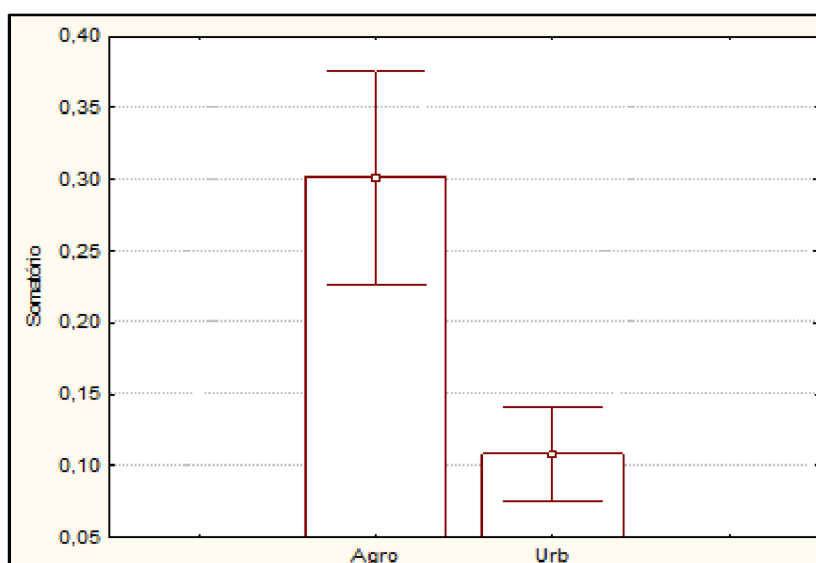
Os pontos 4 e 5 são rios e afluentes da LM. O Rio Jaguarão (P5) apresentou um padrão de contaminação muito semelhante ao ponto localizado na Lagoa Mirim, próximo a foz desse rio (P8), o que pode indicar, que embora distantes, esses pontos de coleta são influenciados pelas mesmas fontes de contaminação. O ponto de coleta localizado no Rio Arroio Grande (P4) foi o que apresentou menores concentrações de agrotóxicos e nenhuma coleta ultrapassou o padrão de qualidade da UE (2020). Diferente do Rio Jaguarão, esse rio apresentou um padrão de contaminação bem diferente do ponto 6, localizado na LM, próximo à sua foz. O local de coleta no Rio Arroio Grande encontra-se mais próximo à sua nascente, que tem grande área de florestas naturais a sua montante (Figura 12). Outras observações seriam necessárias para verificar a influência desse manancial na contaminação da Lagoa Mirim, com coletas mais próximas a sua foz.

Também foi realizada uma avaliação estatística comparando as áreas agrícolas e urbanas. Os pontos P2 a P5 foram considerados como zonas urbanas e os demais, como zonas agropecuárias. É possível observar através da Figura 13 que houve diferença estatística entre os pontos das áreas urbanas e agrícolas ($P=0,001$). No estudo realizado por (LI *et al.*, 2022) encontrou-se maior concentração de agrotóxicos nas águas superficiais do que em efluentes de estações de tratamento de efluentes domésticos, o que, segundo os autores, pode indicar que a contaminação por agrotóxicos raramente é gerada em atividades urbanas, enquanto outros caminhos, como escoamento superficial podem ser responsáveis pela entrada desses contaminantes no ecossistema de água doce. Transporte atmosférico e deposição são fatores sugeridos para a ocorrência de herbicidas de uso agrícola no escoamento

urbano de Madison (EUA), durante períodos de tempo associados à pulverização desses compostos em áreas agrícolas (BURANT *et al.*, 2018).

O fato de a ocorrência de agrotóxicos comumente utilizados em atividades agrícolas ocorrerem em locais mais distantes dessas áreas, mas em concentrações estatisticamente diferentes, indica a importância de um estudo sobre mobilidade de compostos e capacidade de autodepuração dos mananciais estudados.

Figura 13 - Comparação entre a concentração de agrotóxicos entre áreas agrícolas e urbanas.



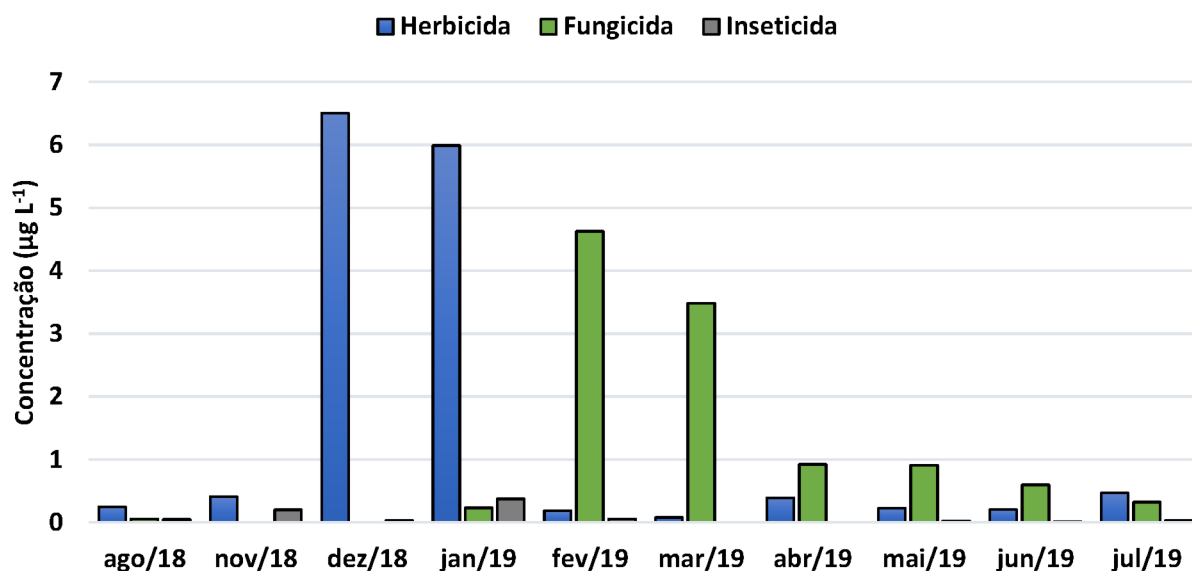
As amostras coletadas nos meses de dezembro de 2018 a março de 2019, apresentaram as maiores concentrações de agrotóxicos, coincidindo com o calendário agrícola da safra do arroz irrigado no sul do Rio Grande do Sul (SOSBAI, 2018; CONAB, 2018). Em um estudo realizado em 2010, na mesma bacia hidrográfica, a maior contaminação das amostras de água superficial por resíduos de agrotóxicos ocorreu nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro (DEMOLINER *et al.*, 2010). Dezenove agrotóxicos foram detectados no período que não compreende o cultivo do arroz irrigado na região de estudo, que pode ser explicado pela persistência desses compostos em água ou a utilização em outras culturas de menor relevância, na BHMSG. Atrazina, azoxistrobina, imazapir, imazetapir e triciclazol foram os compostos mais detectados nesse período. Ao observar as propriedades físico-químicas desses agrotóxicos percebe-se que, com exceção da azoxistrobina, eles apresentam tempo

de meia vida relativamente altos (80 a 1000 dias) (LEWIS *et al.*, 2016). Baixos valores de Log Kow (< 3) também podem explicar a tendência desses compostos permanecerem na fase aquosa.

A Figura 14 mostra o perfil, das classes de agrotóxicos encontradas em cada mês de coleta de amostras. Considerando o somatório das concentrações dos compostos detectados, altas taxas de herbicidas foram detectadas no início da irrigação das lavouras de arroz na área de estudo (dezembro e janeiro) e de fungicidas em fevereiro e março, período mais próximo a colheita (SOSBAI, 2018). Esses resultados coincidem com os encontrados no Distrito de Irrigação do Chasqueiro (Item 6.3.2) onde atribuiu-se esse perfil de detecção às recomendações técnicas de aplicação dessas classes de agrotóxicos para a área de estudo, que se encontra a jusante da Lagoa Mirim.

Já os inseticidas não apresentaram um padrão de detecção quando comparados ao ciclo do cultivo do arroz irrigado na área de estudo, encontrando-se, geralmente em menor percentual que os fungicidas e herbicidas. O uso de inseticida deve ter como base o monitoramento da população de organismos a combater, não havendo uma época específica de aplicação, podendo inclusive ser necessário durante todo o período de cultivo do arroz irrigado (HICKEL *et al.*, 2019; MARTINS *et al.*, 2007).

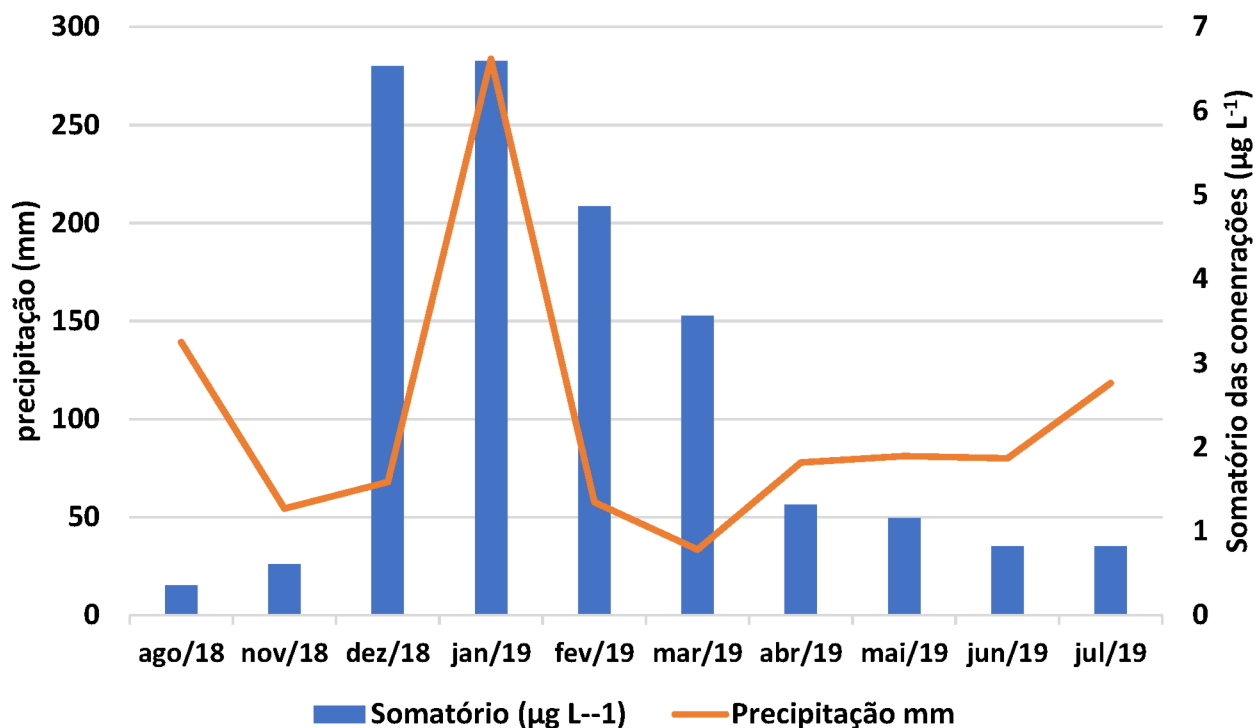
Figura 14 - Concentração total de compostos representada em classes de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes.



Fonte: Autoria própria

O padrão de pluviosidade não assemelha-se ao de concentração de agrotóxicos no período de estudo (Figura 15) e, de modo geral, no presente estudo, não pode ser considerado um fator de grande relevância para a contaminação da água, indicando que a maior influência para a contaminação dos pontos estudados possivelmente seja as drenagens das áreas de plantio. Os dados de pluviosidade e concentração total de agrotóxicos foram analisados estatisticamente através do teste de correlação de Serman e não apresentaram correlação significativa entre eles (Tabela A13).

Figura 15 - Concentração total de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes e pluviosidade média mensal.



Fonte: Autoria própria

A Tabela 15 apresenta os compostos de cada classe de agrotóxicos encontrados em maior frequência nas amostras analisadas. Nos meses de agosto e novembro de 2018 e dezembro de 2019 a atrazina foi o composto detectado com maior frequência dentre os herbicidas e a clomazona em março, abril, maio e junho de 2019. (ALMEIDA *et al.*, 2019) também detectaram atrazina com grande frequência nos meses de março e junho, em águas superficiais da bacia do Rio Tibagi (Paraná/Brasil), reconhecida por sua intensa atividade agrícola e foi detectada em 46% de amostras de rios da cidade de São Paulo em 2014 (MONTAGNER *et al.*, 2014). Clomazona foi encontrada em 24% das amostras de água coletadas em dezembro de 2007 em regiões produtoras de arroz no sul do Brasil (SILVA *et al.*, 2009).

Dentre os fungicidas a azoxistrobina foi detectada com maior frequência nos meses de agosto e novembro de 2018 e janeiro de 2019 e o triciclazol na maior parte dos meses (fevereiro a julho de 2019). Azoxistrobina foi detectada no verão de 2012, no Canal São Gonçalo, localizado também na BHMSG (CALDAS *et al.*, 2019). Dados

de ocorrência do triciclazol não foram encontrados em estudos no Brasil. Na China, em águas superficiais também contaminadas por descargas agrícolas, o triciclazol foi encontrado em mais de 90% das amostras coletadas (WANG *et al.*, 2021).

O clorantraniliprole foi o inseticida mais frequentemente detectado, o que pode estar relacionado ao seu perfil de persistência moderada a alta, que no solo apresenta um tempo de meia vida de 596 dias (MALAJ *et al.*, 2020) e ao seu uso comum em lavouras de arroz no Brasil (CLASEN *et al.*, 2018). Além disso é um inseticida novo que se destina a substituir piretróides e neonicotinóides (como o imidacloprido), devido à toxicidade reduzida para alguns polinizadores himenópteros. No entanto, é tóxico para vários vertebrados não-alvo, como peixes e invertebrados de água doce (ABAS *et al.*, 2022). Poucos estudos relatam a presença de clorantraniliprole em águas superficiais brasileiras, no entanto, foi detectado em todas as campanhas de amostragens do estudo realizado no Distrito de Irrigação do Chasqueiro (Item 4.2.2) - região agrícola próxima a Lagoa Mirim - e tem sido citado em trabalhos realizados em outros países, como Canadá e Estados Unidos (LALONDE *et al.*, 2020; SANDSTROM *et al.*, 2022).

Tabela 15 - Avaliação mensal dos compostos mais frequentemente detectados em cada classe de agrotóxicos em amostras de água da Lagoa Mirim e afluentes.

Mês	Herbicidas	Fungicidas	Inseticidas
ago/18	Clomazona/Imazetapir	Azoxistrobina	Clorantranilipore
nov/18	Clomazona	Azoxistrobina	Buprofezin
dez/18	Clomazona	Ciproconazol	Buprofezin
jan/19	Imazetapir	Azoxistrobina	Clorantranilipore
fev/19	Quincloraque	Triciclazol	Imidacloprido
mar/19	Atrazina	Triciclazol	Metoxifenozone
abr/19	Atrazina	Triciclazol	Azametifos
mai/19	Atrazina	Triciclazol	*
jun/19	Atrazina	Triciclazol	Clorantranilipore
jul/19	Imazapir	Triciclazol	Clorantranilipore

* A detecção de inseticidas no mês de maio de 2019 foi igualmente distribuída

6.3.1.2 Avaliação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos na Lagoa Mirim e afluentes

A **Erro! Fonte de referência não encontrada**.6 apresenta a média de cada parâmetro físico-químico e microbiológico, por ponto de coleta, assim como o valor máximo encontrado e o limite estabelecido pela legislação vigente. A resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. O artigo 42 desta legislação estabelece que as águas doces que não possuem enquadramento aprovado deverão ser consideradas classe 2, que é o caso da BHMSG.

O valor máximo permitido para o nitrogênio amoniacal e sólidos dissolvidos totais foram considerados para avaliar os parâmetros NTK e Sólidos totais, respectivamente. Na referida legislação não há valores máximos estabelecidos para os parâmetros: temperatura, condutividade elétrica e matéria orgânica total.

Os parâmetros fósforo total e coliformes termotolerantes foram os que apresentaram o maior número de amostras fora do padrão estabelecidos pela legislação nacional (23,1% e 27,4% respectivamente). Fósforo total foi encontrado em concentrações fora do padrão, principalmente nos pontos localizados na Lagoa Mirim, que por ser um ambiente lântico tem limites mais restritos, já que o excesso de nutrientes resulta no supercrescimento de macrófitas e a proliferação de algas tóxicas, que podem causar efeitos ecológicos e toxicológicos no ambiente aquático (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021). O fósforo presente nesses locais, que em geral são pontos mais distantes das zonas urbanas, pode originar-se das atividades agrícolas, como da utilização de fertilizantes, por exemplo (LIBÂNIO, 2008). Nos pontos de coleta próximos às zonas urbanas (Figura 12), como P2 e P3, o fósforo é provavelmente proveniente de esgoto doméstico contendo resíduos de detergentes e matéria orgânica de origem fisiológica (MOTA *et al.*, 2009). Os altos valores encontrados de fósforo total no rio Yeongsan (Coreia do Sul) por Mamun *et al.* (2021) foram relacionadas com descarga de águas residuais de duas estações de tratamento de efluentes.

O despejo de esgoto doméstico sem tratamento nos corpos hídricos é também, muito provavelmente, o grande responsável pela presença de coliformes termotolerantes nos pontos de coleta.

Os coliformes normalmente não são patogênicos, mas podem ser utilizados como indicador de contaminação das águas por esgoto humano ou fezes de animais que podem conter outras bactérias, vírus ou organismos causadores de doenças (GHILDYAL *et al.*, 2018).

Considerando os valores de média, todos os pontos de coleta localizados na Lagoa Mirim apresentaram concentrações de coliformes termotolerantes abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira, que é de 1000 NMP 100mL⁻¹. Os demais pontos de coleta apresentaram média de coliformes termotolerantes fora do padrão (com exceção de P1). Tais locais são afluentes da Lagoa Mirim e em seu curso passam por regiões urbanizadas (Figura 12), cujos efluentes domésticos, na sua maioria, não possuem tratamento. Segundo (IBGE, 2021), apenas 36,1% dos municípios do país possuem estações de tratamento de esgoto em operação e o esgoto sanitário é a principal fonte de contaminação das águas superficiais brasileiras. No estudo realizado por (SALIM DANTAS *et al.*, 2020), em Minas Gerais – Brasil, as bacias hidrográficas mais impactadas em termos de concentração de coliformes fecais foram as mais densamente povoadas.

O fato de a Lagoa Mirim estar com menor contaminação de coliformes termotolerantes que os mananciais que nela desaguam pode explicar-se pela capacidade de autodepuração da água, que geralmente ocorre por transformação bioquímica de poluentes em formas mais simples, muitas vezes inorgânicas, que possuem atividade de microrganismos e através de processos de sedimentação provocam a eliminação física da poluição da água (WILK *et al.*, 2018).

Além de fósforo e coliformes termotolerantes, o parâmetro oxigênio dissolvido foi o que apresentou maior número de amostras com concentrações fora do padrão estabelecido pela legislação (10,3%) e a maior parte nos pontos localizados próximos às zonas urbanas. Segundo (SARASWAT *et al.*, 2022), a baixa concentração de oxigênio dissolvido pode estar relacionada com a densidade de coliformes totais. Embora existam exceções, isso ocorre porque as bactérias coliformes utilizam matéria orgânica total para seu crescimento e diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido na água.

Os parâmetros clorofila *a*, DBO5, NTK, pH e turbidez estiveram dentro do limite estabelecido pela legislação CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) em mais de 96% das

amostras analisadas e não houve amostras com concentrações de sólidos totais fora do padrão (Tabela 16).

Tabela 16 - Resultados dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos determinados nas águas superficiais da Lagoa Mirim e afluentes e seus respectivos valores máximos, média e limite estabelecido pela legislação vigente.

Parâmetro	Unidade	P1		P2		P3		P4		P5		P6		VMP (CONAMA 357/05)
		MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	
pH (in situ)	-	6,8	7,7	6,4	6,9	6,5	7,0	6,6	7,1	6,6	7,0	6,8	7,4	6 a 9
Temperatura	°C	21,0	27,0	21,4	28,8	20,9	27,7	22,9	29,2	22,0	30,0	22,5	27,5	-
Condutividade	mS cm ⁻¹	121,0	158,2	113,5	140,4	114,4	135,2	114,9	161,1	144,3	210,8	118,1	137,6	-
Fósforo total	mg L ⁻¹	0,052	0,240	0,037	0,160	0,044	0,110	0,030	0,100	0,026	0,040	0,033	0,110	0,03 e 0,05*
NTK	mg L ⁻¹	0,49	0,96	0,73	2,30	0,70	1,35	0,67	1,26	1,03	2,71	0,78	1,62	3,7**
Coliformes termotolerantes	NMP 100mL ⁻¹	187	1600	760	4900	6400	34000	1321	3500	1059	3300	63	170	1000
Matéria orgânica total	mg L ⁻¹	3,9	5,6	4,8	7,5	4,9	7,6	4,2	7,4	5,1	9,1	4,4	6,2	-
DBO 5	mg L ⁻¹	1,3	2,6	1,1	1,8	1,3	2,3	1,9	3,2	1,5	3,6	1,6	2,9	5
Oxigênio dissolvido	mg L ⁻¹	7,6	9,3	6,2	7,8	6,0	7,6	6,4	9,1	6,5	8,5	7,6	10,0	>5
Turbidez	NTU	35,3	54,2	41,2	88,8	41,2	90,7	21,5	49,2	32,8	103,0	28,1	43,8	100
Sólidos totais	mg L ⁻¹	155,6	295,0	150,2	190,0	141,8	182,0	115,5	141,5	139,2	197,5	123,2	150,0	500***
Clorofila a	µg L ⁻¹	9,0	23,1	8,1	11,5	8,8	12,2	1,5	2,4	4,6	21,4	10,0	18,5	30

Tabela 16 – (continuação)

Parâmetro	Unidade	P7		P8		P9		P10		P11		P12		VMP (CONAMA 357/05)	NÚMERO DE AMOSTRAS FORA DO VMP	
		MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.	MÉDIA	MÁX.			
pH (in situ)	-	6,7	7,2	7,0	7,5	7,0	8,5	7,0	7,7	6,8	7,6	7,2	8,0	6 a 9	1	0,9%
Temperatura	°C	23,1	32,1	23,2	31,0	22,0	27,0	22,4	28,2	22,9	28,6	22,5	29,6	-	-	-
Condutividade	mS cm ⁻¹	116,0	155,0	120,5	155,1	147,4	248,0	136,3	180,0	164,0	269,5	141,8	195,1	-	-	-
Fósforo total	mg L ⁻¹	0,072	0,150	0,048	0,110	0,040	0,100	0,043	0,130	0,059	0,170	0,037	0,110	0,03 e 0,05*	43	36,8%
NTK	mg L ⁻¹	0,89	2,44	1,07	3,79	0,93	2,44	1,08	2,71	1,41	3,57	1,09	2,44	3,7**	1	0,9%
Coliformes termotolerantes	NMP 100mL ⁻¹	207	920	94	350	252	1600	367	1600	253	1600	135	540	1000	32	27,4%
Matéria orgânica total	mg L ⁻¹	5,7	8,6	5,9	9,5	5,6	10,0	5,4	8,1	6,5	9,4	7,4	9,8	-	-	-
DBO 5	mg L ⁻¹	1,9	3,9	2,7	5,2	1,9	4,0	1,8	3,7	2,1	3,9	2,0	3,5	5	2	1,7%
Oxigênio dissolvido	mg L ⁻¹	7,0	8,8	7,3	9,3	7,3	10,3	7,4	9,9	6,8	9,3	7,1	9,4	>5	12	10,3%
Turbidez	NTU	42,6	70,2	45,3	110,0	38,0	89,0	37,2	61,2	36,9	108,6	29,9	61,6	100	3	2,6%
Sólidos totais	mg L ⁻¹	149,6	205,0	155,2	208,5	164,0	216,0	153,7	194,0	172,5	288,0	157,4	204,5	500***	0	0,0%
Clorofila a	µg L ⁻¹	5,3	9,5	10,1	16,7	9,6	23,1	21,4	40,4	7,9	15,5	22,0	43,1	30	4	3,4%

MÁX. = máximo; VMP = valor máximo permitido para águas de classe 2, segundo a Resolução CONAMA 357/2005; NMP = número mais provável; NTU = unidade nefelométrica de turbidez; NtK = nitrogênio total kjeldahl; * 0,03 para ambientes lênticos e 0,05 para ambientes intermediários tributários diretos de ambiente lêntico; ** utilizado como parâmetro o valor máximo permitido para nitrogênio amoniacal total; *** utilizado como parâmetro o valor máximo permitido para sólidos dissolvidos totais.

Em relação ao índice de qualidade de água, os pontos de coleta estudados apresentaram variação entre regular a bom (60 a 78), considerando a média de todas as campanhas de amostragem (Tabela 17).

Tabela 17 - Índice de Qualidade de Água (IQA) das águas superficiais da Lagoa Mirim e afluentes.

Tipo de amostra	Pontos de coleta	IQA
Afluentes	P1	73
	P2	65
	P3	60
	P4	66
	P5	67
Lagoa Mirim	P6	78
	P7	69
	P8	70
	P9	70
	P10	70
	P11	68
	P12	72

	Qualidade da água = Boa
	Qualidade da água = Regular

Corroborando com os resultados já apresentados, o IQA indica que as águas dos mananciais mais próximos às zonas urbanas (P2, P3, P4 e P5), conforme destacado na Figura 12, apresentam maior deterioração da qualidade que os pontos mais afastados destas áreas.

Os pontos de coleta P7 a P11 apresentaram valores de IQA que classifica sua qualidade como regular, diferenciando-se dos demais pontos de coleta localizados também na Lagoa Mirim, considerados de qualidade boa. Esses dois pontos amostrais também foram os que apresentaram maior média de fósforo total no período estudado, indicando que esse parâmetro foi o que teve maior influência para os resultados de

IQA encontrados. Conforme pode ser observado na Figura 12, os pontos de coleta P7 a P11 encontram-se afastados das zonas urbanas e mais próximos de atividades agrícolas, que são possíveis fontes de contaminação por fósforo total, provenientes de fertilizantes. No estudo realizado por Zanini *et al.* (2010) a adubação também foi atribuída como fonte de altas concentrações de fósforo encontradas em um dos pontos amostrais da microbacia do Córrego Rico, localizado no estado de São Paulo – Brasil.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos aqui apresentados indicam sinais de poluição antrópica e agrícola. Ainda que não apresentem níveis alarmantes de contaminação, os mananciais estudados merecem atenção para políticas de gestão ambiental.

6.3.2 Distrito de Irrigação do Chasqueiro

De forma a avaliar a influência para as águas da Lagoa Mirim, do cultivo de arroz irrigado em suas adjacências foi realizado um estudo, durante o período de irrigação, no Distrito de Irrigação do Chasqueiro, que se localiza a montante da Lagoa Mirim e que no seu perímetro percorrem dois importantes afluentes desta lagoa. Este estudo incluiu a avaliação de agrotóxicos, parâmetros físico-químicos e vazão das águas dos rios Chasqueiro e Canhada que passam pelo distrito de irrigação, do rio Arroio Grande que percorre áreas próximas ao distrito e da barragem que abastece a área de cultivo.

Foram realizadas análises de 18 amostras, coletadas em quatro diferentes corpos hídricos, que fazem parte de uma região predominantemente agrícola, de importância internacional devido a ligação com a Lagoa Mirim, considerada o segundo maior corpo hídrico com características lacustres do Brasil, com águas compartilhadas entre Brasil e Uruguai e parte integrante do maior sistema lagunar da América Latina (COSTI *et al.*, 2018; STEINKE *et al.*, 2008).

Dos 97 analitos investigados, 24 foram detectados durante o estudo, sendo 10 herbicidas, 8 fungicidas e 6 inseticidas (Tabela 18). Azoxistrobina, bentazona, clorantraniliprole, imazapique, imazetapir, tebuconazol, tiametoxam e triciclazol foram detectados em >50% das amostras, sendo a azoxistrobina e o triciclazol os

agrotóxicos mais frequentemente encontrados (78%), estando ausente apenas em quatro amostras. Esses compostos estão também entre os que apresentaram maiores médias e valores máximos (Tabela 18). A azoxistrobina é um fungicida muito detectado em águas superficiais (CORCORAN *et al.*, 2020; STACKPOOLE *et al.*, 2021; TAYLOR *et al.*, 2021), que embora não seja muito tóxico para mamíferos, pássaros, insetos ou minhocas, é moderada a altamente tóxico para invertebrados aquáticos (MCKNIGHT *et al.*, 2022). Trabalhos realizados em diferentes locais mostram esse mesmo perfil, como no estudo realizado por (MONTAGNER *et al.*, 2019), onde a azoxistrobina foi o segundo agrotóxico mais detectado nas amostras de água no estado de São Paulo. E em amostras de água coletadas em uma região agrícola, próximo ao Lago Taihu, na China, esse mesmo composto foi encontrado em todas as amostras (WANG *et al.*, 2021). Os autores discutem que embora a azoxistrobina apresente o tempo de meia vida de 6,1 dias, a ocorrência continua foi atribuída ao extensivo e contínuo uso na área de estudo (WANG *et al.*, 2021).

Quincloraque (3,7-dicloro-8-quinolina-carboxílico) é um herbicida de auxina altamente seletivo que é usado para controlar importantes ervas daninhas dicotiledôneas e monocotiledôneas, principalmente capim-arroz (YANG *et al.*, 2021). Foi encontrado em amostras de água em todo o mundo (ARAVINNA *et al.*, 2017; PAREJA *et al.*, 2012) e, neste estudo, apresentou a maior média ($526 \mu\text{g L}^{-1}$) e atingiu concentração máxima de $2296 \mu\text{g L}^{-1}$. Outros estudos realizados no sul do Brasil também detectaram esse herbicida (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008; SEVERO *et al.*, 2020). Embora o quincloraque apresente baixa toxicidade para certos organismos, como peixes, invertebrados aquáticos e terrestres, algas e aves, alguns estudos apontam efeitos adversos em espécies específicas de anfíbios e peixes (DORNELLES *et al.*, 2014; TONI *et al.*, 2013).

Além da alta concentração de quincloraque, os agrotóxicos bentazona e triciclazol também foram detectados em níveis elevados e atingiram valores acima de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, pelo menos em uma amostra (Tabela 19). Essas altas concentrações podem ser explicadas por características físico-químicas que estão diretamente relacionadas ao destino e transporte dos compostos no meio ambiente. Em relação ao *Groundwater Ubiquity Score* (GUS), o quincloraque e o triciclazol apresentam alto potencial de lixiviação (6,29 e 3,89, respectivamente). O índice de GUS determina o

potencial de lixiviação dos agrotóxicos com base no coeficiente de sorção e meia-vida do solo (ANDRADE *et al.*, 2009). Embora a bentazona tenha médio potencial de lixiviação, possui alta mobilidade no solo devido à sua alta solubilidade em água (7112 mg L^{-1}) e baixo log Kow (0,46) (BARBIERI *et al.*, 2020).

As altas concentrações encontradas (na ordem de mg L^{-1}), podem estar relacionadas ao fato de a amostragem ter ocorrido muito próxima à data e áreas de aplicação. Embora as concentrações de bentazona e quincloraque em águas superficiais sejam geralmente na escala de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ (MARCHESAN *et al.*, 2010; RABY *et al.*, 2022; SAUCO *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2021), alguns estudos realizados em áreas agrícolas detectaram altas concentrações de agrotóxicos. O inseticida carbofurano foi detectado em concentrações de até 20 mg L^{-1} , mesmo 5 dias após sua aplicação, no Brasil (MOREIRA *et al.*, 2004) e o glifosato foi detectado em concentrações de até 40 mg L^{-1} por um estudo de monitoramento realizado em córregos em seis pequenas bacias agrícolas na Noruega (STENRØD *et al.*, 2015).

Outro fator que também pode ter contribuído para as altas concentrações são as chuvas. Embora tenha ocorrido um evento extremo de chuva entre os dias 3 e 23 de janeiro, o volume acumulado 21 dias antes de cada coleta de amostra apresentou correlação negativa com as concentrações de agrotóxicos. Esses volumes pluviométricos podem ser considerados baixos, o que ocasiona um baixo fator de diluição nos rios.

Quanto à conformidade dos resultados encontrados, considerando os valores estabelecidos pela Comunidade Econômica Europeia de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos individuais e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos totais (UNION, 2020), com exceção das amostras coletadas no Ponto 1, a soma total de agrotóxicos detectados nos demais pontos de amostragem excederam o limite estabelecido por esta legislação em todas as coletas. No caso de compostos regulamentados pela legislação brasileira para águas destinadas ao consumo humano (BRASIL, 2021), nenhum composto apresentou concentração acima do estabelecido (Tabela 18).

Tabela 18 - Agrotóxicos encontrados em águas superficiais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro e seus respectivos valores mínimos, máximos, média e frequência no período de amostragem.

Agrotóxico	Classe	Frequência (%)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
			Mín.	Máx.	Média	VMP*
Acetamiprido	Inseticida	6	0,057	0,057	0,057	-
Atrazina	Herbicida	6	0,020	0,020	0,020	2,0
Azoxistrobina	Fungicida	78	<0,008	6,672	1,055	-
Bentazona	Herbicida	61	0,056	1003,42	91,69	-
Buprofezin	Inseticida	17	<0,004	<0,004	<0,004	-
Clomazona	Herbicida	33	0,15	8,68	3,17	-
Clorantniliprole	Inseticida	50	<0,08	2,10	0,49	-
Difenoconazol	Fungicida	22	<0,02	0,13	0,089	30,0
Epoxiconazol	Fungicida	28	<0,02	0,62	0,33	60,0
Etoxisulfuron	Herbicida	28	0,029	0,33	0,19	-
Flutriafol	Fungicida	39	<0,04	0,061	0,051	30,0
Imazapique	Herbicida	61	<0,04	0,32	0,22	-
Imazapir	Herbicida	39	0,10	0,91	0,59	-
Imazetapir	Herbicida	72	0,037	3,61	0,91	-
Imidacloprido	Inseticida	44	<0,02	0,25	1,00	-
Mefosfolam	Inseticida	28	<0,008	0,025	0,017	-
Metalaxil	Fungicida	39	<0,008	0,049	0,022	-
Metoxifenoazide	Inseticida	17	<0,008	0,010	0,010	-
Picoxistrobin	Fungicida	6	0,009	0,009	0,009	-
Quincloraque	Herbicida	44	<0,8	2296,36	601,07	-
Tebuconazol	Fungicida	67	0,011	1,27	0,36	180,0
Terbutilazina	Herbicida	39	<0,008	0,098	0,045	-
Tiametoxam	Inseticida	67	<0,08	5,15	0,88	36,0
Triciclazol	Fungicida	78	0,018	1409,78	173,28	-

* VMP = Valor máximo permitido para águas de consumo humano, segundo a portaria 888/2021 do Ministério da saúde

Tabela 19 - Concentração \pm desvio padrão (ng L⁻¹) de agrotóxicos em amostras de águas superficiais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro.

Compostos	Classe	Barragem do Chasqueiro					Rio Chasqueiro				
		13/dez	03/jan	23/jan	12/fev	14/mar	13/dez	03/jan	23/jan	12/fev	14/mar
Acetamiprido	Inseticida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Atrazina	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Azoxistrobina	Fungicida	<LOQ	N.D.	<LOQ	112±11	<LOQ	<LOQ	57±20	911±49	2474±15	353±15
Bentazona	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1319±80	2032±74	94±18	325±23	368±40
Buprofezin	Inseticida	<LOQ	<LOQ	<LOQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clomazona	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7637±24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clorantraniliprole	Inseticida	N.D.	N.D.	<LOQ	<LOQ	N.D.	N.D.	171±34	201±45	505±93	110±23
Difenoconazol	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	<LOQ	N.D.	N.D.	N.D.	73±80	65±50	<LOQ
Epoxiconazol	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<LOQ	N.D.	571±63	82±23
Etoxissulfuron	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	42±3	29±60	N.D.	N.D.	N.D.
Flutriafol	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<LOQ	52±80	61±13	N.D.
Imazapique	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	315±36	76±36	<LOQ	N.D.	<LOQ
Imazapir	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	802±12	169±53	103±19	N.D.	N.D.
Imazetapir	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3015±60	1415±82	181±34	135±16	141±27
Imidacloprido	Inseticida	<LOQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	102±20	127±33	89±80
Mefosfolam	Inseticida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16±2	<LOQ	N.D.	N.D.	N.D.
Metalaxil	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22±20	20±20	N.D.	N.D.	N.D.
Metoxifenozi	Inseticida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10±10	N.D.	N.D.	<LOQ
Picoxistrobin	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9±2	N.D.
Quincloraque	Herbicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2296±27*	4710±38	820±31	N.D.	N.D.
Tebuconazol	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	17±00	N.D.	51±10	N.D.	720±97	1272±10	430±77
Terbutilazina	Herbicida	N.D.	98±17	55±90	N.D.	87±50	N.D.	N.D.	N.D.	13±1	9±0
Tiametoxam	Inseticida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	361±82	467±62	605±46	1373±13	<LOQ

Compostos	Classe	Barragem do Chasqueiro					Rio Chasqueiro				
		13/dez	03/jan	23/jan	12/fev	14/mar	13/dez	03/jan	23/jan	12/fev	14/mar
Triciclazol	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	45±90	N.D.	74±70	109±16	3692±29	1004±17*	3032±78

* = resultados expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$. N. D.= não detectado. LOQ = Limite de quantificação do método

Tabela 19 (continuação) - Concentração \pm desvio padrão (ng L⁻¹) de agrotóxicos em amostras de água superficiais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro

Compostos	Classe	Rio Canhada					Rio Arroio Grande		
		13/dez	03/jan	23/jan	12/fev	14/mar	13/dez	03/jan	14/mar
Acetamiprido	Inseticida	N.D.	N.D.	N.D.	57 \pm 11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Atrazina	Herbicida	N.D.	N.D.	20 \pm 50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Azoxistrobin	Fungicida	31 \pm 20	14 \pm 30	237 \pm 8	6672 \pm 40	703 \pm 28	N.D.	N.D.	40 \pm 50
Bentazona	Herbicida	1003 \pm 31*	459 \pm 10	93 \pm 11	335 \pm 37	85 \pm 17	<LOQ	N.D.	N.D.
Buprofezin	Inseticida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clomazona	Herbicida	8676 \pm 15	544 \pm 57	N.D.	N.D.	N.D.	1415 \pm 34	153 \pm 39	N.D.
Clorantraniliprole	Inseticida	256 \pm 58	168 \pm 26	N.D.	2099 \pm 25	389 \pm 23	N.D.	N.D.	N.D.
Difenoconazol	Fungicida	N.D.	N.D.	<LOQ	129 \pm 22	<LOQ	N.D.	N.D.	<LOQ
Epoxiconazol	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	620 \pm 18	48 \pm 15	N.D.	N.D.	<LOQ
Etoxissulfuron	Herbicida	N.D.	329 \pm 40	N.D.	N.D.	N.D.	310 \pm 39	229 \pm 62	N.D.
Flutriafol	Fungicida	53 \pm 12	N.D.	52 \pm 17	46 \pm 70	<LOQ	N.D.	N.D.	N.D.
Imazapique	Herbicida	260 \pm 28	137 \pm 12	N.D.	<LOQ	<LOQ	220 \pm 24	290 \pm 10	<LOQ
Imazapir	Herbicida	683 \pm 19	537 \pm 27	N.D.	N.D.	N.D.	763 \pm 65	730 \pm 37	N.D.
Imazetapir	Herbicida	3609 \pm 12	1422 \pm 56	249 \pm 29	255 \pm 48	156 \pm 17	907 \pm 49	294 \pm 58	37 \pm 19
Imidacloprido	Inseticida	N.D.	N.D.	252 \pm 30	75 \pm 17	36 \pm 00	<LOQ	N.D.	N.D.
Mefosfolam	Inseticida	25 \pm 20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9 \pm 30	<LOQ	N.D.
Metalaxil	Fungicida	49 \pm 10	15 \pm 20	N.D.	<LOQ	N.D.	11 \pm 20	N.D.	N.D.
Methoxyfenozide	Inseticida	N.D.	N.D.	N.D.	<LOQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Picoxistrobin	Fungicida	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Quincloraque	Herbicida	1026 \pm 42*	4773 \pm 84	<LOQ	N.D.	N.D.	872 \pm 45*	2930 \pm 67	N.D.
Tebuconazol	Fungicida	25 \pm 14	13 \pm 30	161 \pm 18	793 \pm 67	523 \pm 48	11,32 \pm 00	N.D.	277 \pm 80
Terbutilazina	Herbicida	N.D.	N.D.	9 \pm 10	<LOQ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tiametoxam	Inseticida	819 \pm 14	350 \pm 71	139 \pm 28	5154 \pm 41	146 \pm 40	164 \pm 20	88 \pm 29	N.D.

Compostos	Classe	Rio Canhada					Rio Arroio Grande		
		13/dez	03/jan	23/jan	12/fev	14/mar	13/dez	03/jan	14/mar
Triciclazol	Fungicida	92±10	98±70	989±67	14010±24*	3397±40	18±30	47±80	397±24

* = resultados expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$. N. D. = não detectado. LOQ = Limite de quantificação do método

6.3.2.1 Distribuição espacial de agrotóxicos no Distrito de Irrigação do Chasqueiro

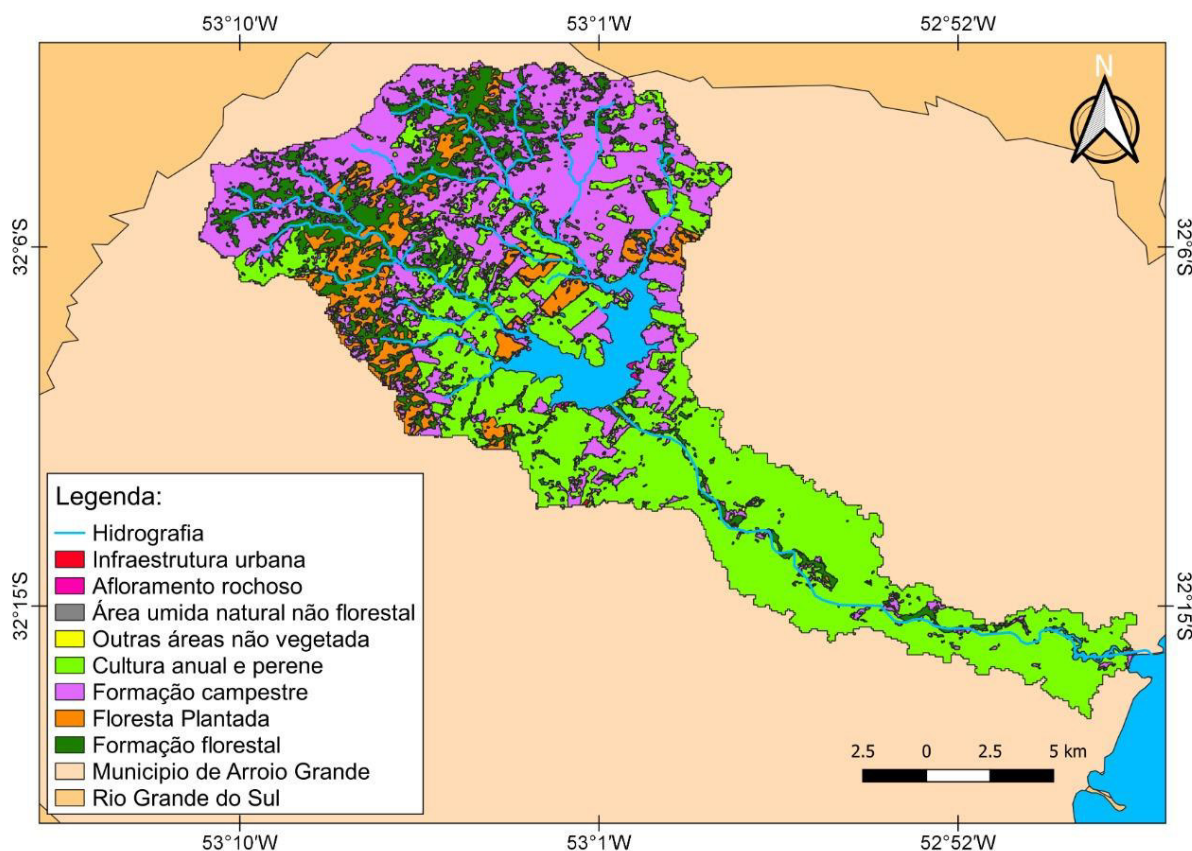
O ponto de amostragem localizado na barragem do chasqueiro (P1) foi o que apresentou menor número de compostos identificados (8) e concentrações mais baixas de agrotóxicos, não excedendo $0,112 \mu\text{g L}^{-1}$. O fato de a água ficar retida na barragem antes da distribuição para a área agrícola pode favorecer a degradação dos compostos que advenham da bacia de alimentação da barragem, que ocupa uma superfície de aproximadamente 24 mil hectares, incluída a área ocupada pelo reservatório. Áreas próximas à montante da bacia apresentam um menor predomínio de áreas agrícolas, porém, há resquícios da mesma, com plantio de espécies como o Pinus e o Eucalipto. Atividades agropecuárias de subsistência também estão presentes na bacia de contribuição da Barragem (COSTA FILHO, 2016).

Resultados semelhantes foram encontrados por outros estudos. Baixas concentrações de agrotóxicos foram encontradas em um ponto de amostragem localizado logo após a barragem no rio Júcar, na parte oriental da Península Ibérica (AGUILAR *et al.*, 2017). Na Bacia do Lago Taihu, na China, as baixas concentrações de agrotóxicos encontradas em pontos de amostragem em locais semelhantes (na bacia) foram atribuídas ao fato de os reservatórios estarem localizados a montante de atividades antrópicas e alimentados principalmente por precipitação e riachos de montanha (WANG *et al.*, 2021).

Como pode ser observado no mapa de uso do solo da bacia hidrográfica do rio chasqueiro (Figura 16), a área a jusante da barragem é predominantemente agrícola, com área total de 260 km^2 , que inclui o distrito de irrigação (COSTA FILHO, 2016).

Nesta área está localizado o ponto de amostragem do rio Chasqueiro (P2), que assim como o ponto amostral do Rio Canhada (P3), apresentou o maior número de compostos identificados (21 e 22, respectivamente) e maior somatório da concentração de agrotóxicos ($3343,18 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3487,02 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

Figura 16 - Mapa de uso do solo da bacia hidrográfica do rio Chasqueiro.



Fonte: Autoria própria

O rio Arroio Grande (P4), embora não esteja inserido na área do distrito de irrigação do chasqueiro (Figura 9), foi estudado devido sua proximidade com o local e por sua importância na Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo. Nesse ponto amostral 13 agrotóxicos foram identificados na concentração máxima de $871,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados menores que os pontos 2 e 3 podem estar associados ao fato de o rio Arroio Grande não estar geograficamente inserido no distrito de irrigação, além do seu maior potencial de diluição dos compostos, por apresentar maiores vazões (Tabela 20).

6.3.2.2 Análise de correlação

Os pontos amostrais P2 e P3 foram os que apresentaram o maior número de compostos significativamente correlacionados com as variáveis físico-químicas. Por isso, foram utilizados para discussão e apresentação de resultados. P1 apresentou

apenas dois agrotóxicos (azoxistrobina e bentazona) e uma variável físico-química (DBO) com correlação significativa, enquanto P4 não apresentou correlação significativa.

Vazão, variáveis físico-químicas e microbiológicas foram correlacionadas estatisticamente à concentração de agrotóxicos detectados. A análise de correlação de Spearman foi usada neste estudo para entender as correlações lineares entre as variáveis de impacto ambiental e as concentrações dos contaminantes. Os resultados dos parâmetros correlacionados com agrotóxicos estão apresentados na Tabela 20.

Além de vazão, coliformes termotolerantes e os nutrientes fósforo total e nitrogênio total não apresentaram correlação significativa com os agrotóxicos. Esses são parâmetros geralmente associados a águas residuais domésticas e de criação de animais (LAP *et al.*, 2021). Assim, essas atividades não estão correlacionadas com a contaminação por agrotóxicos nessas águas superficiais.

Cinco variáveis físico-químicas foram correlacionadas a um ou mais agrotóxicos (pH, condutividade elétrica, DBO5, Turbidez, Sólidos totais). Em geral, esses parâmetros estão associados à fonte difusa de terras agrícolas (LIBÂNIO, 2008; SONG *et al.*, 2020; STRINGFELLOW *et al.*, 2008) (Figura 17).

Azoxistrobina, clorantraniliprole, epoxiconazol, imidacloprido, tebuconazol, terbutilazina e triciclazol apresentaram correlação negativa com pelo menos um dos seguintes parâmetros: turbidez e sólidos totais. Considerando as propriedades físico-químicas destes compostos, pode ocorrer relação com a fase particulada. Com exceção do imidacloprido e do triciclazol, esses compostos apresentam baixa solubilidade em água (SA) ($0,88 \text{ mg L}^{-1} < SA < 36 \text{ mg L}^{-1}$) e altos coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}) ($2,50 < \log K_{ow} < 3,70$). Isso pode implicar que as concentrações desses compostos nos pontos de amostragem sejam ainda maiores do que as detectadas na fase dissolvida.

Clomazona, etoxissulfurom, imazapique, imazapir, imazetapir, mefosfolan e metalaxil, que apresentam alta solubilidade em água, apresentam correlação positiva significativa com pelo menos um dos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica, DBO5, turbidez e sólidos totais). Esses compostos possuem maiores valores de solubilidade e menores coeficientes de partição octanol-água do que aqueles que apresentaram correlação negativa (Tabela 4). Com exceção do mefosfolam, esses

valores variaram de 1212 mg L⁻¹ a 9740 mg L⁻¹ para solubilidade em água e de 0,11 a 2,58 para log Kow. Em geral, esses compostos também apresentaram maior Koc. Isso pode indicar uma associação entre os agrotóxicos e sua afinidade moderada com a matéria orgânica encontrada nas partículas do solo, que atingem os corpos d'água por meio do escoamento superficial (CLIMENT *et al.*, 2019). Na água do rio, os compostos aderidos às partículas sólidas podem se dissolver, devido aos seus altos coeficientes de solubilidade em água.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) e níveis de significância estatística (p) estão apresentados nas Tabelas A14 a A21.

Figura 17 - Correlação de Spearman entre parâmetros físico-químicos e agrotóxicos detectados em amostras de água superficial do Distrito de Irrigação do Chasqueiro.

Parâmetros	Ponto de coleta	AZOXISTROBINA	CLOMAZONA	CLOTRANTRILIPROLE	EPOXICONAZOL	ETOXISULFUROM	IMAZAPIQUE	IMAZAPIR	IMAZETAPIR	IMIDACLOPRIDO	MEFOSFOLAM	METALAXIL	QUINCLORAQUE	TEBUCONAZOL	TERBUTILAZINA	TIAMETOXAM	TRICICLAZOL
pH	P2		o	x		o	o		o	x	o	o		x			x
	P3																
Condutividade	P2		x			x					x	x					
	P3	o	x		o			x					x	x	o		o
DBO	P2		x			x	x	x	x		x	x	x				
	P3											x				o	
Turbidez	P2						x		x					o	o		
	P3	o	x		o			x				x	x	o			o
Sólidos totais	P2		x	o		x	x		x	o	x	x		o			o
	P3																

(apenas p <0,05 foram considerados no diagrama) o - correlação negativa; x - correlação positiva.

Fonte: Autoria própria

Tabela 20 - Resultados de vazão e dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos determinados nas águas superficiais do Distrito de Irrigação do Chasqueiro.

Parâmetros	P1 (Barragem do Chasqueiro)					P2 (Rio Chasqueiro)					P3 (Rio Canhada)					P4 (Rio Arroio Grande)		
	dez	jan	jan	fev	mar	dez	jan	jan	fev	mar	dez	jan	jan	fev	mar	dez	jan	mar
pH	6,37	6,36	7,25	7,40	6,64	6,13	6,14	6,40	7,13	6,36	6,54	5,94	6,54	7,00	6,33	6,48	6,43	6,47
Temperatura da água (°C)	23,8	25,9	27,5	25,1	-	24,0	24,8	27,2	22,7	20,62	24,3	23,3	28,1	22,8	21,3	26,5	23,1	22,1
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	65,3	77,1	49,2	60,8	51,8	180,2	101,3	60,8	70,0	62,3	246,0	103,2	92,7	73,0	91,1	148,6	120,0	92,3
Fósforo total (mg L ⁻¹)	N.D.	N.D.	0,02	0,06	N.D.	N.D.	0,06	0,06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,08	0,10	N.D.	N.D.	0,03	N.D.
Nitrogênio total Kjeldahl (mg L ⁻¹)	0,41	0,82	N.D.	0,16	0,95	1,24	1,24	N.D.	0,68	0,96	1,92	1,37	0,82	0,27	1,35	0,69	1,26	0,69
Coliformes Termotolerantes (NMP/100 mL)	3,7	N.D.	3,6	N.D.	N.D.	540	1600	110	920	170	94	1600	340	1600	1600	170	1600	540
Demanda bioquímica de oxigênio - DBO (mg L ⁻¹)	0,82	0,69	0,94	1,74	1,44	4,39	2,74	1,46	1,19	0,69	4,62	1,92	2,50	1,55	1,16	2,61	2,88	2,13
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	7,45	6,17	7,31	6,44	7,13	5,26	3,88	5,28	5,76	6,44	4,71	3,75	3,21	4,75	4,17	4,43	4,71	5,60
Turbidez (UNT)	28,8	8,1	15,0	11,4	5,2	23,7	57,8	21,2	7,1	18,4	51,7	38,5	23,5	7,0	23,1	17,9	31,4	13,3
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	61,0	39,0	67,5	63,0	49,5	150,0	113,5	84,0	71,0	84,5	215,5	109,0	99,5	70,0	110,5	173,5	101,7	99,5
Vazão (m³/s)	9,59	10,33	10,18	9,29	46,00	0,054	1,78	1,00	0,21	0,44	0,67	-	0,63	0,87	0,050	2,15	4,79	2,21

6.3.2.3 Análise temporal da ocorrência de agrotóxicos no Distrito de Irrigação do Chasqueiro

A Figura 18a ilustra a grande incidência de herbicidas nas águas coletadas em dezembro de 2018, pouco antes de toda a área de estudo ser completamente irrigada, coincidindo com as recomendações técnicas de aplicação dessa classe de agrotóxicos em cultivo de arroz irrigado, para auxiliar no manejo das plantas daninhas e melhorar a produtividade de grãos da cultura, já que o atraso de entrada de água na lavoura possibilita a reinfestação (SOSBAI, 2018; PINTO *et al.*, 2008). Em um levantamento realizado em arrozais do estado do Rio Grande do Sul por Martins *et al.* (2021), foi verificado que a maior parte dos agricultores pesquisados realizam medidas de controle de ervas daninhas com herbicidas, pelo menos três vezes durante a estação de crescimento, sendo a última aplicação realizada um ou dois dias antes da inundação do campo. No estudo realizado por (SILVA *et al.*, 2009), em águas superficiais de regiões orizícolas do sul do país, a maioria dos herbicidas estudados tiveram suas concentrações máximas detectadas também no mês de dezembro.

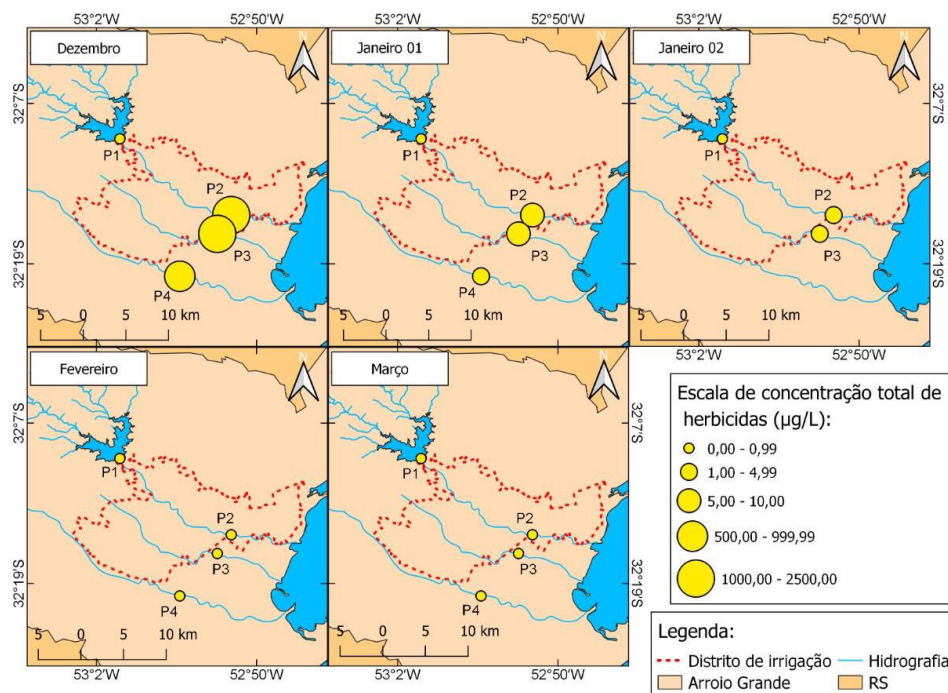
A principal doença que ocorre nas lavouras de arroz irrigado é a brusone, causada pelo fungo *Pyricularia grisea* e bastante conhecida pela grande capacidade de destruir plantas de arroz, ocasionando perdas significativas de produtividade (NUNES *et al.*, 2018; VENSKE *et al.*, 2016). Uma das formas de combate a esta doença é o uso de fungicidas, com aplicação indicada no final do emborrachamento, um dos estágios de desenvolvimento reprodutivo da planta, que se dá mais próximo ao final do ciclo do arroz irrigado (SOSBAI, 2018). Considerando a época que se deu o cultivo na área de estudo, o período recomendado para aplicação dessa classe de agrotóxicos coincide com as grandes concentrações detectadas de fungicidas no mês de fevereiro (Figura 18b).

Das três classes de agrotóxicos detectadas no presente estudo, os inseticidas apresentaram concentrações detectadas mais estáveis ao longo das campanhas de amostragens, conforme ilustrado na Figura 18c. Sabe-se que os inseticidas geralmente apresentam modos de ação rápidos, não precisando persistir no ambiente para serem eficazes contra os organismos-alvo, diferente de herbicidas e fungicidas que têm modos de ação relativamente lentos e, portanto, devem persistir no ambiente

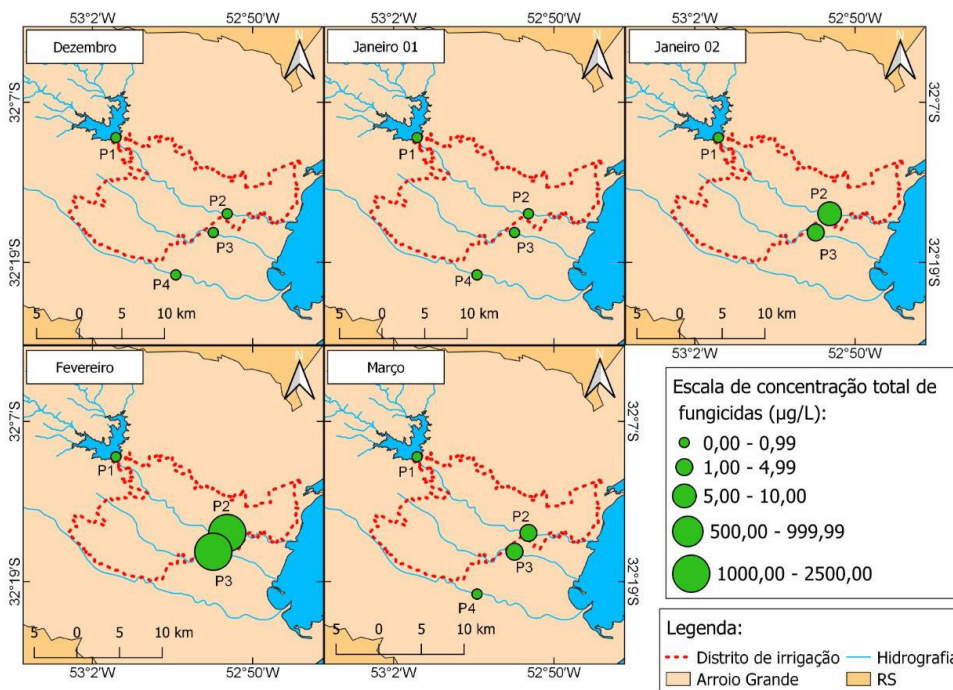
por períodos de tempo mais longos para atuar contra suas respectivas pragas, sendo usados em taxas de aplicação comparativamente altas (STEHLÉ *et al.*, 2013).

Figura 18 - Concentração total de herbicidas (18a), fungicidas (18b) e inseticidas (18c) ($\mu\text{g L}^{-1}$), em amostras de água do Distrito de Irrigação do Chasqueiro.

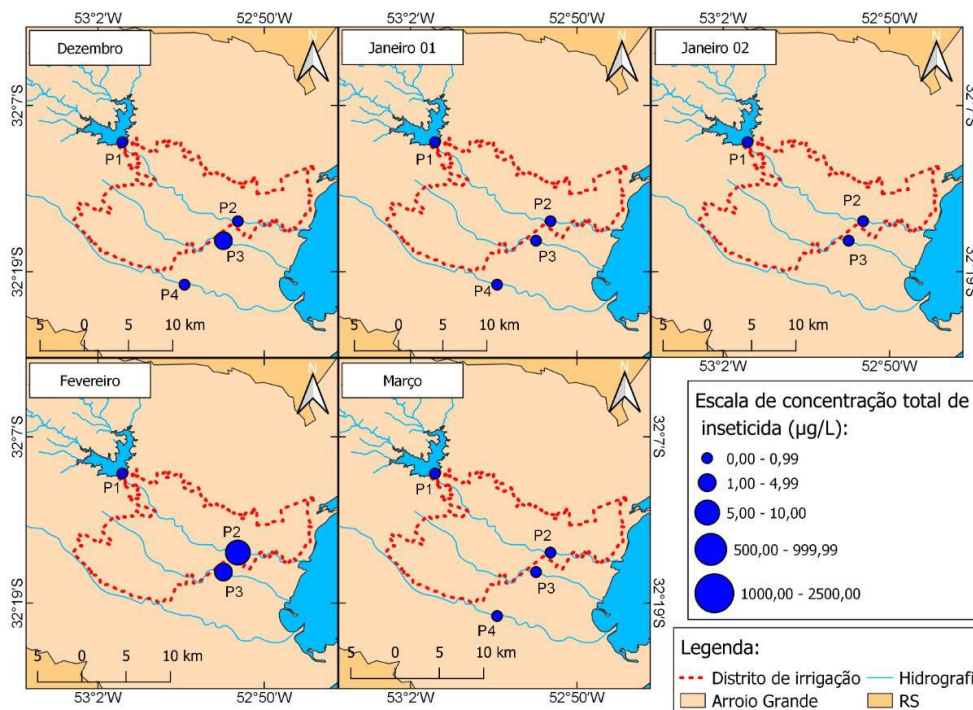
(a)



(b)



(c)



Fonte: Autoria própria

7 CONCLUSÕES

Dos compostos identificados na pesquisa comercial e órgãos reguladores, 29 foram validados, onde 61% foram detectados na Lagoa Mirim e afluentes e 58% no Distrito de Irrigação do Chasqueiro.

O método proposto empregando SPE e LC-MS/MS foi validado e mostrou-se eficiente para a análise de 97 analitos em amostras de água superficial dentre os quais encontram-se os principais compostos utilizados nas atividades agrícolas desenvolvidas na região de estudo.

O padrão de contaminação encontrado nos pontos de coleta demonstra a contribuição significativa da agricultura para a deterioração da qualidade da água, considerando a maior concentração de agrotóxicos ter sido encontrada em pontos amostrais mais próximos a áreas ocupadas por atividades agrícolas, com exceção do rio Arroio Grande que, no estudo do Distrito de Irrigação do Chasqueiro, mesmo encontrando-se próximo à foz do rio e de áreas agrícolas, apresentou menor concentração de agrotóxicos comparado aos outros rios do mesmo estudo, o que pode estar associado ao fato de possuir alto fator de diluição, pois apresenta altas vazões.

Embora apenas oito agrotóxicos com baixas concentrações tenham sido detectados na Barragem do Chasqueiro, a presença desses compostos demonstra a possível contaminação de sua bacia de drenagem.

Em geral, a contaminação por agrotóxicos foi menor em pontos amostrais localizados em áreas urbanas ou próximos a nascentes e regiões de mata. Entretanto, a qualidade da água dos pontos amostrais localizados em áreas urbanas ou próximos a elas apresentou impactos relacionados a lançamento de efluentes domésticos, demonstrados através de parâmetros físico químicos, microbiológicos e do IQA.

A alta contaminação por agrotóxicos em rios do Distrito de Irrigação do Chasqueiro, a análise temporal da distribuição de agrotóxicos nessa região assim como o fato de 88% dos compostos encontrados no DIC também terem sido detectados na Lagoa Mirim, demonstraram uma grande influência da drenagem das áreas de plantio de arroz irrigado para a contaminação das águas dessa lagoa.

Os resultados demonstram a importância do desenvolvimento de um plano de monitoramento de longo prazo para investigar os agrotóxicos na BHMSG e suas relações sazonais e espaciais, especialmente por se tratar de uma bacia hidrográfica de importância internacional incluindo grandes áreas de conservação ambiental.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar análise de risco ambiental dos compostos detectados no presente estudo.

Avaliar a ocorrência de agrotóxicos em sedimentos das áreas estudadas.

Avaliar a ocorrência de fármacos e produtos de cuidado pessoal (PPCP's) em amostras de água e sedimento da Lagoa Mirim e afluentes.

Estudar a influência do uso do solo na contaminação por compostos orgânicos das águas subterrâneas de áreas próximas à Lagoa Mirim e seus principais afluentes.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS, K.; BRISSON, J.; AMYOT, M.; BRODEUR, J. *et al.* Effects of plants and biochar on the performance of treatment wetlands for removal of the pesticide chlorantraniliprole from agricultural runoff. 175, p. 106477, 2022.

ACAYABA, R. D. A.; DE ALBUQUERQUE, A. F.; RIBESSI, R. L.; UMBUZEIRO, G. d. A. *et al.* Occurrence of pesticides in waters from the largest sugar cane plantation region in the world. 28, p. 9824-9835, 2021.

AGUIAR, T. d. J. A. d.; MONTEIRO, M. d. S. L. J. A.; SOCIEDADE. Modelo agrícola e desenvolvimento sustentável: a ocupação do cerrado piauiense. 8, p. 161-178, 2005.

AGUILAR, J. A. P.; ANDREU, V.; CAMPO, J.; PICÓ, Y. *et al.* Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes. 607, p. 752-760, 2017.

AHMED, A. M.; SHAH, S. M. A. J. J. o. K. S. U.-E. S. Application of adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) to estimate the biochemical oxygen demand (BOD) of Surma River. 29, n. 3, p. 237-243, 2017.

AHMED, M. H.; LIN, L.-S. J. J. o. H. Dissolved oxygen concentration predictions for running waters with different land use land cover using a quantile regression forest machine learning technique. 597, p. 126213, 2021.

ALBERTONI, E. F.; PALMA-SILVA, C.; TRINDADE, C. R.; FURLANETTO, L. M. J. R. Water quality of the São Gonçalo channel, urban and agricultural water supply in southern Brazil. 22, 2017.

ALLINSON, G.; ZHANG, P.; BUI, A.; ALLINSON, M. *et al.* Pesticide and trace metal occurrence and aquatic benchmark exceedances in surface waters and sediments of urban wetlands and retention ponds in Melbourne, Australia. 22, p. 10214-10226, 2015.

ALMEIDA, M. B.; MADEIRA, T. B.; WATANABE, L. S.; MELETTI, P. C. *et al.* Pesticide determination in water samples from a rural area by multi-target method applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry. 30, p. 1657-1666, 2019.

ALVES, I. C. C.; EL-ROBRINI, M.; SANTOS, M. d. L. S.; MONTEIRO, S. d. M. *et al.* Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha de Marajó, norte do Brasil). 42, p. 115-124, 2012.

ANA. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (Brasil). Mapeamento do arroz irrigado no Brasil/ Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico, Companhia Nacional de Abastecimento. 2020. Disponível em: <https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/api/records/1ac9b37f-0745-44f9-a60b-6a2bd366bbe1>. Acesso em: 15 abr 2021.

ANA. Agência Nacional de Águas (Brasil). Água na medida certa: a hidrometria no Brasil. Textos elaborados por Antônio Cardoso Neto. 2021. Disponível em: <http://dspace.ana.gov.br/conhecerh/handle/ana/2843>. Acesso em: 03 dez 2021.

ANA. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (Brasil). Catálogo de metadados da ANA. Atlas geográfico de recursos hídricos do Brasil. Mapa da divisão hidrográfica segundo o Conselho Nacional de Recursos Hídricos. 2022. Disponível em: <https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/api/records/5006a7c0-04cb-4ac4-8e8b-87d423b673e2>. Acesso em: 27 jul 2022.

ANAGNOSTOPOULOU, K.; NANNOU, C.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D. J. S. o. T. T. E. Overarching issues on relevant pesticide transformation products in the aquatic environment: A review. p. 152863, 2022.

ANDRADE, A.; STIGTER, T. J. A. W. M. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. 96, n. 12, p. 1751-1765, 2009.

ANTANASIJEVIĆ, D.; POCAJT, V.; PERIĆ-GRUJIĆ, A.; RISTIĆ, M. J. N. C. *et al.* Multilevel split of high-dimensional water quality data using artificial neural networks for the prediction of dissolved oxygen in the Danube River. 32, p. 3957-3966, 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 255, de 10 de dezembro de 2018. estabelece os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise de produtos e de comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira. Diário Oficial União, 2019.

APHA, 2012, **Standard Methods for examination of water and wastewater**. Universidad Complutense de Madrid. 185.

ARAVINNA, P.; PRIYANTHA, N.; PITAWALA, A.; YATIGAMMANA, S. K. J. J. o. E. S. *et al.* Use pattern of pesticides and their predicted mobility into shallow groundwater and surface water bodies of paddy lands in Mahaweli river basin in Sri Lanka. 52, n. 1, p. 37-47, 2017.

ARIAS, L. A.; GARZÓN, A.; AYARZA, A.; AUX, S. *et al.* Environmental fate of pesticides in open field and greenhouse tomato production regions from Colombia. 3, p. 100031, 2021.

BANDA, T. D.; KUMARASAMY, M. J. P. R. Review of the existing water quality indices (WQIs). 39, p. 489-514, 2020.

BARBIERI, M. V.; MONLLOR-ALCARAZ, L. S.; POSTIGO, C.; DE ALDA, M. L. J. S. o. t. T. E. Improved fully automated method for the determination of medium to highly polar pesticides in surface and groundwater and application in two distinct agriculture-impacted areas. 745, p. 140650, 2020.

BERTOSSI, A. P. A.; DE MENEZES, J. P. C.; CECÍLIO, R. A.; GARCIA, G. d. O. *et al.* Selection and grouping of indicators of water quality using multivariate statistics. 34, n. 5, p. 2025-2036, 2013.

BIZIUK, M.; PRZYJAZNY, A. J. J. o. C. A. Methods of isolation and determination of volatile organohalogen compounds in natural and treated waters. 733, n. 1-2, p. 417-448, 1996.

BORTOLIN, E.; WESCHENFELDER, J.; FERNANDES, E.; BITENCOURT, L. P. *et al.* Reviewing sedimentological and hydrodynamic data of large shallow coastal lagoons for defining mud depocenters as environmental monitoring sites. 410, p. 105782, 2020.

BOSS, E.; TAYLOR, L.; GILBERT, S.; GUNDERSEN, K. *et al.* Comparison of inherent optical properties as a surrogate for particulate matter concentration in coastal waters. 7, n. 11, p. 803-810, 2009.

BRACCO BOKSAR, R.; INDA, H.; DEL PUERTO, L. J. I. e. a. Complejidad en montículos de la cuenca de la laguna Merín y análisis de redes sociales. 16, n. 1, p. 271-286, 2015.

BRAGA, A. R. C.; DE ROSSO, V. V.; HARAYASHIKI, C. A. Y.; JIMENEZ, P. C. *et al.* Global health risks from pesticide use in Brazil. 1, n. 6, p. 312-314, 2020.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. J. Q. n. n. e. A química dos agrotóxicos. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

BRANDÃO, C. J.; BOTELHO, M. J. C.; SATO, M. I. Z. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. 2018.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989, 1997.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/2005, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 2005.

BRASIL. Portaria nº 888 de 04 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade 2021.

BRASIL; SANITÁRIA, A. N. d. V. Cartilha sobre agrotóxicos. Série Trilhas do campo. : ANVISA Brasília 2011.

BRASIL, A. J. B. A. E. C. Abastecimento urbano de água: resultados por Estado. 92, p. 2010, 2010.

BRASIL, B. J. D. O. d. R. F. d. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. 2015.

BUENO, C.; ALVES, F.; PINHEIRO, L. M.; PEREZ, L. *et al.* The effect of agricultural intensification and water-locking on the world's largest coastal lagoonal system. 801, p. 149664, 2021.

BURANT, A.; SELBIG, W.; FURLONG, E. T.; HIGGINS, C. P. J. E. p. Trace organic contaminants in urban runoff: Associations with urban land-use. 242, p. 2068-2077, 2018.

BURNS, M. D.; GARCIA, A. M.; VIEIRA, J. P.; BEMVENUTI, M. A. *et al.* Evidence of habitat fragmentation affecting fish movement between the Patos and Mirim coastal lagoons in southern Brazil. 4, p. 69-72, 2006.

CALDAS, S. S.; ARIAS, J. L. O.; ROMBALDI, C.; MELLO, L. L. *et al.* Occurrence of pesticides and PPCPs in surface and drinking water in southern Brazil: Data on 4-year monitoring. 30, p. 71-80, 2019.

CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; GUILHERME, J. R.; SILVEIRA, M. A. K. *et al.* Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. 20, p. 5855-5863, 2013.

CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A.; COSTA, F. P.; D'OCA, M. G. *et al.* Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. 21, p. 642-650, 2010.

CALVO, S.; ROMO, S.; SORIA, J.; PICÓ, Y. J. S. o. t. T. E. Pesticide contamination in water and sediment of the aquatic systems of the Natural Park of the Albufera of Valencia (Spain) during the rice cultivation period. 774, p. 145009, 2021.

CAO, Q.; YU, G.; QIAO, Z. J. E. M.; ASSESSMENT. Application and recent progress of inland water monitoring using remote sensing techniques. 195, n. 1, p. 1-16, 2023.

CASTRO, Í. B.; MACHADO, F. B.; DE SOUSA, G. T.; PAZ-VILLARRAGA, C. *et al.* How protected are marine protected areas: A case study of tributyltin in Latin America. 278, p. 111543, 2021.

CETESB. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo: índices de qualidade das águas. : CETESB São Paulo 2007.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. Determinação de pigmentos fotossintetizantes clorofila a, bece feofitina: Método de

Ensaio L5. 306. 3 ed., 2014. Disponível em: <https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/normas/11/2013/11/L5306.pdf>.

CHEN, M.; JIN, X.; LIU, Y.; GUO, L. *et al.* Human activities induce potential aquatic threats of micropollutants in Danjiangkou Reservoir, the largest artificial freshwater lake in Asia. 850, p. 157843, 2022.

CHIARELLO, M.; GRAEFF, R. N.; MINETTO, L.; CEMIN, G. *et al.* Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo. 40, p. 158-165, 2017.

CLASEN, B.; LORO, V. L.; MURUSSI, C. R.; TIECHER, T. L. *et al.* Bioaccumulation and oxidative stress caused by pesticides in *Cyprinus carpio* reared in a rice-fish system. 626, p. 737-743, 2018.

CLIMENT, M. J.; HERRERO-HERNÁNDEZ, E.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. *et al.* Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. 251, p. 90-101, 2019.

CNRH. Conselho Nacional dos Recursos Hídricos. Resolução n. 32, de 15 de outubro de 2003. Anexo I. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2003.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Boletim Monitoramento Agrícola, Brasília, v. 07, n.10 e 11, p. 1-27. 2018. Disponível em: file:///C:/Users/User/Downloads/BoletimZdeZMonitoramentoZInvernoZVerãoZNovZ2018_1.pdf Acesso em: 08 jul 2022.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, Brasília, v. 9, n.10, Jul, 2022, p. 1-88. 2022. Disponível em: [file:///C:/Users/User/Downloads/E-book_Boletim_de_Safras-10o_lev%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/E-book_Boletim_de_Safras-10o_lev%20(1).pdf). Acesso em: 27 jul 2022.

COODIC. Cooperativa dos proprietários do distrito de irrigação a barragem do arroio chasqueiro Ltda. 2022. Disponível em: <http://www.coodic.com.br/index.php> Acesso em: 03 mai 2022.

CORCORAN, S.; METCALFE, C. D.; SULTANA, T.; AMÉ, M. V. *et al.* Pesticides in surface waters in Argentina monitored using polar organic chemical integrative samplers. 104, p. 21-26, 2020.

COSTA FILHO, A. d. N. **Análise dos impactos ambientais das atividades potencialmente poluidoras na bacia hidrográfica do arroio Chasqueiro.** 2016. -, Universidade Federal de Pelotas.

COSTI, J.; MARQUES, W. C.; DE PAULA KIRINUS, E.; DE FREITAS DUARTE, R. *et al.* Water level variability of the Mirim-São Gonçalo system, a large, subtropical, semi-enclosed coastal complex. 117, p. 75-86, 2018.

DA SILVA, B. F.; JELIC, A.; LÓPEZ-SERNA, R.; MOZETO, A. A. *et al.* Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. 85, n. 8, p. 1331-1339, 2011.

DA SILVA, D. V.; OLEINIK, P. H.; COSTI, J.; DE PAULA KIRINUS, E. *et al.* Residence time patterns of Mirim Lagoon (Brazil) derived from two-dimensional hydrodynamic simulations. 78, p. 1-11, 2019.

DA SILVA SOUSA, J.; DO NASCIMENTO, H. O.; DE OLIVEIRA GOMES, H.; DO NASCIMENTO, R. F. J. M. J. Pesticide residues in groundwater and surface water: Recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. 168, p. 106359, 2021.

DE ALMEIDA BARBOSA, L. C. **Os pesticidas, o homem eo meio ambiente.** UFV, 2004. 8572691960.

DE ANDRADE PALMA, D. C.; LOURENCETTI, C. J. R. B. M.-R. Agrotóxicos em água e alimentos: risco a saúde humana. 14, n. 2, p. 7-21, 2011.

DE ARAÚJO, E. P.; CALDAS, E. D.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. J. E. M.; ASSESSMENT. Pesticides in surface freshwater: a critical review. 194, n. 6, p. 452, 2022.

DE OLIVEIRA, J. F. D.; COELHO, G.; DE LIMA DOMINGOS, A. L.; DA SILVA AMORIM, J. J. E. M. *et al.* Water quality in microbasins and springs of the mineral water region of Minas Gerais State, Brazil. 194, n. 3, p. 222, 2022.

DE OLIVEIRA, K. L.; RAMOS, R. L.; OLIVEIRA, S. C.; CHRISTOFARO, C. J. E. M. *et al.* Spatial variability of surface water quality in a large Brazilian semiarid reservoir and its main tributaries. 193, n. 7, p. 409, 2021.

DE OLIVEIRA SILVA, J. C.; DA SILVA, M. J. R.-R. d. T. ANÁLISE DO PADRÃO DE COMÉRCIO DE INTERNACIONAL BRASILEIRO DE PESTICIDA, 1990-2020: SERÁ QUE AGRO BRASILEIRO É TECH? 14, n. 1, p. 25-38, 2021.

DE PAULA LIMA, W. Hidrologia florestal aplicada ao manejo de bacias hidrográficas. 1996.

DE SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; DE JESUS BASSETTI, F. *et al.* Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. 135, p. 22-37, 2020.

DEKNOCK, A.; DE TROYER, N.; HOUBRAKEN, M.; DOMINGUEZ-GRANDA, L. *et al.* Distribution of agricultural pesticides in the freshwater environment of the Guayas river basin (Ecuador). 646, p. 996-1008, 2019.

DEMOLINER, A.; CALDAS, S. S.; COSTA, F. P.; GONÇALVES, F. F. *et al.* Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in water samples. 21, p. 1424-1433, 2010.

DORNELLES, M. F.; OLIVEIRA, G. T. J. A. o. e. c.; TOXICOLOGY. Effect of atrazine, glyphosate and quinclorac on biochemical parameters, lipid peroxidation and survival in bullfrog tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). 66, p. 415-429, 2014.

DOS SANTOS, A. V. J. P. Considerações linguísticas sobre as propostas de substituição do termo agrotóxico na legislação brasileira. 21, n. 52, p. 107-118, 2020.

DOS SANTOS, I. C.; DA SILVA, J. T.; ROHR, P.; VAN HELVOORT LENGERT, A. *et al.* Genomic instability evaluation by BMCyt and telomere length in Brazilian family farmers exposed to pesticides. 878, p. 503479, 2022.

ELFIKRIE, N.; HO, Y. B.; ZAIDON, S. Z.; JUAHIR, H. *et al.* Occurrence of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers in Tenggi River Basin, Malaysia. 712, p. 136540, 2020.

FERNANDES, F. D. M.; COLLARES, G. L.; CORTELETTI, R. J. E. A. A água como elemento de integração transfronteiriça: o caso da Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo. 35, p. 59-77, 2021.

FIA, R.; DE MATOS, A. T.; CORADI, P. C.; PEREIRA-RAMIREZ, O. J. A. *et al.* Estado trófico da água na bacia hidrográfica da Lagoa Mirim, RS, Brasil. 4, n. 1, p. 132-141, 2009.

FINGLER, S.; MENDAŠ, G.; DVORŠČAK, M.; STIPIČEVIĆ, S. *et al.* Seasonal distribution of multiclass pesticide residues in the surface waters of northwest Croatia. 72, n. 4, p. 280-288, 2021.

FOPPEN, J.; SCHIJVEN, J. J. W. R. Evaluation of data from the literature on the transport and survival of *Escherichia coli* and thermotolerant coliforms in aquifers under saturated conditions. 40, n. 3, p. 401-426, 2006.

FRIEDRICH, K.; SILVEIRA, G. R. d.; AMAZONAS, J. C.; GURGEL, A. d. M. *et al.* Situação regulatória internacional de agrotóxicos com uso autorizado no Brasil: potencial de danos sobre a saúde e impactos ambientais. 37, 2021.

GAYTÁN-ALARCÓN, A. P.; GONZÁLEZ-ELIZONDO, M. S.; SÁNCHEZ-ORTÍZ, E.; ALARCÓN-HERRERA, M. T. J. E. M. *et al.* Comparative assessment of water quality

indices—a case study to evaluate water quality for drinking water supply and irrigation in Northern Mexico. 194, n. 8, p. 588, 2022.

GERBER, R.; SMIT, N. J.; VAN VUREN, J. H.; NAKAYAMA, S. M. *et al.* Bioaccumulation and human health risk assessment of DDT and other organochlorine pesticides in an apex aquatic predator from a premier conservation area. 550, p. 522-533, 2016.

GHILDYAL, D. J. I. J. o. L.; RIVERS. Statistical Analysis of Coliforms and Bod Levels in Hindon River at Meerut: A Pilot Study. 11, n. 1, p. 13-28, 2018.

GHINI, R.; KIMATI, H. **Resistência de fungos a fungicidas**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000., 2000. 8585771100.

GOMES, N.; KRAUSE, L. J. R. B. d. Z. Lista preliminar de répteis da estação ecológica do Taim, Rio Grande do Sul. 1, p. 71-77, 1982.

GRIFFERO, L.; ALCANTARA-DURAN, J.; ALONSO, C.; RODRIGUEZ-GALLEGO, L. *et al.* Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons. 697, p. 134058, 2019.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E. *et al.* Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. 12, p. 632-637, 2008.

GUERRA, J.; CABELLO, F.; FERNÁNDEZ-QUINTANILLA, C.; PEÑA, J. *et al.* How weed management influence plant community composition, taxonomic diversity and crop yield: A long-term study in a Mediterranean vineyard. 326, p. 107816, 2022.

HICKEL, E. R.; OLIVEIRA, D. G.; EBERHARDT, D. S.; KLEVESTON, R. J. A. C. Flutuação populacional e controle de pragas: estudos de caso com pragas do arroz irrigado. 32, n. 2, p. 35-39, 2019.

HUO, S.; MA, C.; LI, W.; HE, Z. *et al.* Spatiotemporal differences in riverine nitrogen and phosphorus fluxes and associated drivers across China from 1980 to 2018. 310, p. 136827, 2023.

IBAMA. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 24 fev 2023.

IBGE. Atlas de saneamento: abastecimento de água e esgotamento sanitário /IBGE, Coordenação de Geografia e Coordenação de Recursos Naturais e Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 3. Ed., p.1-192 2021. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/apps/atlas_saneamento/#/home. Acesso em: 03 jan 2022.

INMETRO. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. DOQ-CGCRE008. 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf. Acesso em: 19 mar 2021.

IRGA. Instituto Rio Grandense Do Arroz. Boletim de Resultados da Safra 2020/21 em Terras Baixas: Arroz Irrigado e Soja. 2021. Disponível em: <https://irga.rs.gov.br/upload/arquivos/202109/27151231-boletim-de-resultados-da-safra-2020-2021-compressed.pdf>. Acesso em: 27 jul 2022.

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M.; BOUKABACHE, A. *et al.* Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. 49, p. 62-82, 2014.

JUNG, B. M.; FERNANDES, E. H.; MÖLLER JR, O. O.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F. J. W. Estimating suspended sediment concentrations from river discharge data for reconstructing gaps of information of long-term variability studies. 12, n. 9, p. 2382, 2020.

KAPSI, M.; TSOUTSI, C.; PASCHALIDOU, A.; ALBANIS, T. J. S. o. t. t. E. Environmental monitoring and risk assessment of pesticide residues in surface waters of the Louros River (NW Greece). 650, p. 2188-2198, 2019.

KIM, H. J.; BO, A. B.; KIM, J. D.; KIM, Y. S. *et al.* Herbicidal characteristics and structural identification of the potential active compounds from *Streptomyces* sp. KRA17-580. 68, n. 52, p. 15373-15380, 2020.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBREDA, A.; GONZÁLEZ, S.; CORTINA, J. L. *et al.* Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). 86, n. 1, p. 8-16, 2012.

KÜPPER, T.; APEL, C.; BERTSCH, D.; VAN DER GIET, M. *et al.* Analysis of local drinking water for fecal contamination in Solu-Khumbu/Mt. Everest region, Nepal. 246, p. 114043, 2022.

LAICHER, D.; BENKENDORFF, K.; WHITE, S.; CONRAD, S. *et al.* Pesticide occurrence in an agriculturally intensive and ecologically important coastal aquatic system in Australia. 180, p. 113675, 2022.

LALONDE, B.; GARRON, C. J. A. o. e. c.; TOXICOLOGY. Temporal and spatial analysis of surface water pesticide occurrences in the maritime region of Canada. 79, p. 12-22, 2020.

LANÇAS, F. M. J. S. c. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”. 1, n. 2, p. 35-61, 2009.

LAP, B. Q.; NAM, N. H.; ANH, B. T. K.; LINH, T. T. T. *et al.* Monitoring water quality in Lien Son irrigation system of Vietnam and identification of potential pollution sources by using multivariate analysis. 232, n. 5, p. 187, 2021.

LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D. J.; GREEN, A. J. H. *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management. 22, n. 4, p. 1050-1064, 2016.

LI, X.; ZHAO, Q.; LI, A.; JIA, S. *et al.* Spatiotemporal distribution and fates of neonicotinoid insecticides during the urban water cycle in the lower reaches of the Yangtze River, China. 226, p. 119232, 2022.

LIANG, L.; DENG, Y.; LI, J.; ZHOU, Z. *et al.* Modelling of pH changes in alkaline lakes with water transfer from a neutral river. 310, p. 136882, 2023.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água.** Átomo, 2008. 8576700832.

LIRA, S. A.; CHAVES NETO, A. J. C.; ENGENHARIA. Coeficientes de correlação para variáveis ordinais e dicotômicas derivados do coeficiente linear de Pearson. 15, n. 1/2, p. 45-53, 2006.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. d. J. S. e. d. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. 42, p. 518-534, 2018.

LOPES, R. P.; PEREIRA, J. C.; DILLENBURG, S. R.; TATUMI, S. H. *et al.* Late Pleistocene-Holocene fossils from Mirim lake, Southern Brazil, and their paleoenvironmental significance: I-vertebrates. 100, p. 102566, 2020.

LUSHCHAK, V. I.; MATVIISHYN, T. M.; HUSAK, V. V.; STOREY, J. M. *et al.* Pesticide toxicity: a mechanistic approach. 17, p. 1101, 2018.

MAC LOUGHLIN, T. M.; PELUSO, M. L.; MARINO, D. J. J. S. o. T. T. E. Multiple pesticides occurrence, fate, and environmental risk assessment in a small horticultural stream of Argentina. 802, p. 149893, 2022.

MALAJ, E.; LIBER, K.; MORRISSEY, C. A. J. S. o. T. T. E. Spatial distribution of agricultural pesticide use and predicted wetland exposure in the Canadian Prairie Pothole Region. 718, p. 134765, 2020.

MALLICK, S. P.; MALLICK, Z.; MAYER, B. K. J. S. o. T. T. E. Meta-analysis of the prevalence of dissolved organic nitrogen (DON) in water and wastewater and review of DON removal and recovery strategies. p. 154476, 2022.

MAMUN, M.; AN, K.-G. J. I. J. o. E. R.; HEALTH, P. Application of multivariate statistical techniques and water quality index for the assessment of water quality and apportionment of pollution sources in the Yeongsan River, South Korea. 18, n. 16, p. 8268, 2021.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A. d.; MACHADO, S. L. d. O. *et al.* Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. 40, p. 1053-1059, 2010.

MARTINI, L. F. D.; MEZZOMO, R. F.; DE AVILA, L. A.; MASSEY, J. H. *et al.* Imazethapyr and imazapic runoff under continuous and intermittent irrigation of paddy rice. 125, p. 26-34, 2013.

MARTINS, J. d. S.; DA CUNHA, U. Situação do sistema de controle químico do Gorgulho-aquático *Oryzophagus oryzae* (Costa Lima)(Coleoptera: Curculionidae) na cultura do arroz no Rio Grande do Sul. 2007.

MARTINS, M. B.; AGOSTINETTO, D.; FOGLIATTO, S.; VIDOTTO, F. *et al.* *Aeschynomene* spp. Identification and Weed Management in Rice Fields in Southern Brazil. 11, n. 3, p. 453, 2021.

MASIÁ, A.; CAMPO, J.; VÁZQUEZ-ROIG, P.; BLASCO, C. *et al.* Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). 263, p. 95-104, 2013a.

MASIÁ, A.; IBÁÑEZ, M.; BLASCO, C.; SANCHO, J. *et al.* Combined use of liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry and liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in systematic screening of pesticides and other contaminants in water samples. 761, p. 117-127, 2013b.

MASINI, J. C.; DO NASCIMENTO, F. H.; VITEK, R. J. T. i. E. A. C. Porous monolithic materials for extraction and preconcentration of pollutants from environmental waters. 29, p. e00112, 2021.

MCKNIGHT, A. M.; GANNON, T. W.; YELVERTON, F. J. I. J. o. P. Phytoremediation of azoxystrobin and imidacloprid by wetland plant species *Juncus effusus*, *Pontederia cordata* and *Sagittaria latifolia*. 24, n. 2, p. 196-204, 2022.

MOJIRI, A.; ZHOU, J. L.; ROBINSON, B.; OHASHI, A. *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. 253, p. 126646, 2020.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C. *et al.* Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. 30, p. 614-632, 2019.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F. *et al.* Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). 6, n. 17, p. 6668-6677, 2014.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. J. Q. N. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. 40, p. 1094-1110, 2017.

MOREIRA, M.; MUCCI, J.; ABAKERLI, R. Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado-Taubaté, São Paulo. 2004.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. J. R. d. J. A. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. 430, 2009.

MUNAR, A. M.; CAVALCANTI, J. R.; BRAVO, J. M.; DA MOTTA-MARQUES, D. *et al.* Assessing the large-scale variation of heat budget in poorly gauged watershed-shallow lake system using a novel integrated modeling approach. 575, p. 244-256, 2019.

MUNAR, A. M.; CAVALCANTI, J. R.; BRAVO, J. M.; FAN, F. M. *et al.* Coupling large-scale hydrological and hydrodynamic modeling: Toward a better comprehension of watershed-shallow lake processes. 564, p. 424-441, 2018.

NASIRI, M.; AHMADZADEH, H.; AMIRI, A. J. T. T. i. A. C. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. 123, p. 115772, 2020.

NEUKERMANS, G.; RUDDICK, K.; LOISEL, H.; ROOSE, P. J. L. *et al.* Optimization and quality control of suspended particulate matter concentration measurement using turbidity measurements. 10, n. 12, p. 1011-1023, 2012.

NUNES, C.; MARTINS, J. d. S.; AZAMBUJA, I.; DE BASTOS PAZINI, J. Efeito da Época e Número de Aplicações de Fungicidas no Controle de Brusone e Rentabilidade do Arroz Irrigado na Região Sul do Rio Grande do Sul. 2018.

OLISAH, C.; RUBIDGE, G.; HUMAN, L. R.; ADAMS, J. B. J. E. P. Organophosphate pesticides in South African eutrophic estuaries: Spatial distribution, seasonal variation, and ecological risk assessment. 306, p. 119446, 2022.

OLIVEIRA, H.; FERNANDES, E.; MÖLLER JR, O.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F. J. W. Relationships between wind effect, hydrodynamics and water level in the world's largest coastal lagoonal system. 11, n. 11, p. 2209, 2019.

OLIVEIRA, H. A. d.; FERNANDES, E. H. L.; MÖLLER JUNIOR, O. O.; COLLARES, G. L. Processos hidrológicos e hidrodinâmicos da Lagoa Mirim. 2015.

ONGLEY, E. D. **Control of water pollution from agriculture.** Food & Agriculture Org., 1996. 9251038759.

ORGANIZATION, W. H. Water quality and health-review of turbidity: information for regulators and water suppliers. 2017.

PALMA, P.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; ALVARENGA, P.; LEDO, L. *et al.* Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). 488, p. 208-219, 2014.

PAREJA, L.; COLAZZO, M.; PÉREZ-PARADA, A. s.; BESIL, N. *et al.* Occurrence and distribution study of residues from pesticides applied under controlled conditions in the field during rice processing. 60, n. 18, p. 4440-4448, 2012.

PARWEEN, S.; SIDDIQUE, N. A.; DIGANTA, M. T. M.; OLBERT, A. I. *et al.* Assessment of urban river water quality using modified NSF water quality index model at Siliguri city, West Bengal, India. 16, p. 100202, 2022.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente.** Editora Fiocruz, 2003. 8575410318.

PERES, F.; OLIVEIRA-SILVA, J. J.; DELLA-ROSA, H. V.; LUCCA, S. R. d. J. C. *et al.* Desafios ao estudo da contaminação humana e ambiental por agrotóxicos. 10, p. 27-37, 2005.

PÉREZ-FERNÁNDEZ, V.; ROCCA, L. M.; TOMAI, P.; FANALI, S. *et al.* Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry. 983, p. 9-41, 2017.

PERIS, A.; BARBIERI, M. V.; POSTIGO, C.; RAMBLA-ALEGRE, M. *et al.* Pesticides in sediments of the Ebro River Delta cultivated area (NE Spain): Occurrence and risk assessment for aquatic organisms. 305, p. 119239, 2022.

PINTO, J.; GALON, L.; DAL MAGRO, T.; PROCÓPIO, S. *et al.* Controle de capim-arroz (*Echinochloa* spp.) em função de métodos de manejo na cultura do arroz irrigado. 26, p. 767-777, 2008.

PORTO, M. F.; PORTO, R. L. L. J. E. a. Gestão de bacias hidrográficas. 22, p. 43-60, 2008.

POSSA, T. M.; COLLARES, G. L.; BOEIRA, L. d. S.; JARDIM, P. F. *et al.* Fully coupled hydrological–hydrodynamic modeling of a basin–river–lake transboundary system in Southern South America. 24, n. 1, p. 93-112, 2022.

QUINTELA, F. M.; LIMA, G. P.; SILVEIRA, M. L.; COSTA, P. G. *et al.* High arsenic and low lead concentrations in fish and reptiles from Taim wetlands, a Ramsar site in southern Brazil. 660, p. 1004-1014, 2019.

RABY, M.; LISSEMORE, L.; KALTENECKER, G.; BEATON, D. *et al.* Characterizing the exposure of streams in southern Ontario to agricultural pesticides. 294, p. 133769, 2022.

RAJMOHAN, K.; CHANDRASEKARAN, R.; VARJANI, S. J. I. j. o. m. A review on occurrence of pesticides in environment and current technologies for their remediation and management. 60, p. 125-138, 2020.

RANI, L.; THAPA, K.; KANOJIA, N.; SHARMA, N. *et al.* An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. 283, p. 124657, 2021.

RASOOL, S.; RASOOL, T.; GANI, K. M. J. C. E. J. A. A review of interactions of pesticides within various interfaces of intrinsic and organic residue amended soil environment. p. 100301, 2022.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; VO, D.-V. N. J. S. o. T. T. E. Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. 797, p. 149134, 2021.

REZENDE-TEIXEIRA, P.; DUSI, R. G.; JIMENEZ, P. C.; ESPINDOLA, L. S. *et al.* What can we learn from commercial insecticides? Efficacy, toxicity, environmental impacts, and future developments. p. 118983, 2022.

RIASCOS-FLORES, L.; BRUNEEL, S.; VAN DER HEYDEN, C.; DEKNOCK, A. *et al.* Polluted paradise: Occurrence of pesticide residues within the urban coastal zones of Santa Cruz and Isabela (Galapagos, Ecuador). 763, p. 142956, 2021.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. J. R. L. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

RIBEIRO, N. U. F.; BEGA, J. M. M.; ZAMBRANO, K. T.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. *et al.* Qualidade da água do rio Paraná em região de balneabilidade: discussão sobre os impactos potenciais do lançamento de efluentes provenientes de tratamento secundário. 27, p. 445-455, 2022.

RIO GRANDE DO SUL. Lei nº 10.350, de 30 de dezembro de 1994. Institui o Sistema Estadual de Recursos Hídricos, regulamentando o artigo 171 da Constituição do Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, 1994.

RIO GRANDE DO SUL. Decreto nº 53.885, de 16 de janeiro de 2018. Institui subdivisão das Regiões Hidrográficas do Estado do Rio Grande do Sul em Bacias Hidrográficas. Porto Alegre: Gabinete do Governador, 2018.

RIZZI, C.; FINIZIO, A.; MAGGI, V.; VILLA, S. J. E. p. Spatial-temporal analysis and risk characterisation of pesticides in Alpine glacial streams. 248, p. 659-666, 2019.

ROLÓN, E.; ONDARZA, P. M.; MIGLIORANZA, K. S.; ROSSO, J. J. *et al.* Multi-matrix approach reveals the distribution of pesticides in a multipurpose protected area from the Atlantic Rainforest: potential risk for aquatic biota and human health? 28, p. 34386-34399, 2021.

RUSINA, T. P.; SMEDES, F.; BRBORIĆ, M.; VRANA, B. J. S. o. t. t. e. Investigating levels of organic contaminants in Danube River sediments in Serbia by multi-ratio equilibrium passive sampling. 696, p. 133935, 2019.

SAALIDONG, B. M.; ARAM, S. A.; OTU, S.; LARTEY, P. O. J. P. o. Examining the dynamics of the relationship between water pH and other water quality parameters in ground and surface water systems. 17, n. 1, p. e0262117, 2022.

SALIM DANTAS, M.; CORDOVA DE OLIVEIRA, J.; CRISTIANE PINTO, C.; CORRÊA OLIVEIRA, S. J. J. o. w. *et al.* Impact of fecal contamination on surface water quality in the São Francisco River hydrographic basin in Minas Gerais, Brazil. 18, n. 1, p. 48-59, 2020.

SÁNCHEZ, E.; COLMENAREJO, M. F.; VICENTE, J.; RUBIO, A. *et al.* Use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution. 7, n. 2, p. 315-328, 2007.

SANDSTROM, M. W.; NOWELL, L. H.; MAHLER, B. J.; VAN METRE, P. C. J. S. o. t. T. E. New-generation pesticides are prevalent in California's Central Coast streams. 806, p. 150683, 2022.

SANTE. European Commission, Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed (SANTE 11312/2021). 2022.

SARASWAT, R. K.; VERGHESEP, S.; PACHAURI, T. J. M. T. P. Water quality assessment based on physico-chemical and biological analysis of Khari River. 52, p. 1354-1360, 2022.

SATAPUTE, P.; KAMBLE, M. V.; ADHIKARI, S. S.; JOGAI AH, S. J. S. o. t. t. e. Influence of triazole pesticides on tillage soil microbial populations and metabolic changes. 651, p. 2334-2344, 2019.

SAUCO, S.; EGUREN, G.; HEINZEN, H.; DEFEO, O. J. M. E. R. Effects of herbicides and freshwater discharge on water chemistry, toxicity and benthos in a Uruguayan sandy beach. 70, n. 3-4, p. 300-307, 2010.

SCOPUS. Scopus, [s.d.]. 2023. Disponível em: <https://www.scopus.com>. Acesso em: 24 fev 2023.

SCOTT, P. D.; BARTKOW, M.; BLOCKWELL, S. J.; COLEMAN, H. M. *et al.* A national survey of trace organic contaminants in Australian rivers. 43, n. 5, p. 1702-1712, 2014.

SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. J. R. G. F. O estuário da Lagoa dos Patos: um século de transformações. p. 180, 2010.

SEMA. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E INFRAESTRUTURA. Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Sul. 2021. Disponível em: <https://sema.rs.gov.br/bacias-hidrograficas>. Acesso em: 07 mai 2021.

SEVERO, E. S.; MARINS, A. T.; CEREZER, C.; COSTA, D. *et al.* Ecological risk of pesticide contamination in a Brazilian river located near a rural area: a study of biomarkers using zebrafish embryos. 190, p. 110071, 2020.

SILVA, C.; FAY, E. Agrotóxicos e ambiente Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. v. 1. 2004.

SILVA, C. G. A. d.; COLLINS, C. H. J. Q. N. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. 34, p. 665-676, 2011.

SILVA, D. R. O. d.; AVILA, L. A. d.; AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T. *et al.* Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. 39, p. 2383-2389, 2009.

SIMON, A. L. H.; FELIPIM, T.; DE OLIVEIRA LOPES, Â. L. J. R. d. D. d. G. Bacia do Arroio Chasqueiro (RS): Alterações Morfohidrográficas Vinculadas à Dinâmica de Cobertura e Uso da Terra. p. 278-286, 2017.

SKINNER, M. J. W. E. R. Wetland phosphorus dynamics and phosphorus removal potential. 94, n. 10, p. e10799, 2022.

SODRÉ, F. F.; SANTANA, J. S.; SAMPAIO, T. R.; BRANDÃO, C. J. J. o. t. B. C. S. Seasonal and spatial distribution of caffeine, atrazine, atenolol and DEET in surface and drinking waters from the Brazilian Federal District. 29, p. 1854-1865, 2018.

SONG, C. M.; KIM, J. S. J. A. Applicability evaluation of the hydrological image and convolution neural network for prediction of the biochemical oxygen demand and total phosphorus loads in agricultural areas. 10, n. 11, p. 529, 2020.

SOSBAI. Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado. Arroz irrigado: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil. Farroupilha-RS, 2018.

SOUZA, M. F. d. **Qualidade da água do Canal São Gonçalo-RS/Brasil: uma avaliação hidroquímica considerando seus usos múltiplos.** 2015. -, Universidade Federal de Pelotas.

STACKPOOLE, S. M.; SHODA, M. E.; MEDALIE, L.; STONE, W. W. J. S. o. t. T. E. Pesticides in US Rivers: Regional differences in use, occurrence, and environmental toxicity, 2013 to 2017. 787, p. 147147, 2021.

STEHLE, S.; KNÄBEL, A.; SCHULZ, R. J. E. m.; ASSESSMENT. Probabilistic risk assessment of insecticide concentrations in agricultural surface waters: a critical appraisal. 185, p. 6295-6310, 2013.

STEINKE, V. A.; SAITO, C. H. J. S.; NATUREZA. Polluting load exportation for identification of humid areas under environmental risk in the river basin of Lagoa Mirim. 20, p. 43-67, 2008.

- STENERT, C.; DE MELLO, Í. C.; PIRES, M. M.; KNAUTH, D. S. *et al.* Responses of macroinvertebrate communities to pesticide application in irrigated rice fields. 190, p. 1-13, 2018.
- STENRØD, M. J. A. A. S., Section B—Soil; SCIENCE, P. Long-term trends of pesticides in Norwegian agricultural streams and potential future challenges in northern climate. 65, n. sup2, p. 199-216, 2015.
- STEVENSON, M.; BRAVO, C. J. D. S. S. Advanced turbidity prediction for operational water supply planning. 119, p. 72-84, 2019.
- STORCK, T. R.; DO AMARAL, A. M. B.; DA CRUZ, T. K. T.; DE PELLEGRIN, D. *et al.* Biomarkers' Responses in Neotropical Freshwater Fish Living in Southern Brazil: Agricultural Activity or Seasonal Interference? 233, n. 11, p. 476, 2022.
- STRINGFELLOW, W. T.; HANLON, J. S.; BORGLIN, S. E.; QUINN, N. W. J. a. w. m. Comparison of wetland and agriculture drainage as sources of biochemical oxygen demand to the San Joaquin River, California. 95, n. 5, p. 527-538, 2008.
- STRUGER, J.; GRABUSKI, J.; CAGAMPAN, S.; SVERKO, E. *et al.* Occurrence and distribution of carbamate pesticides and metalaxyl in southern Ontario surface waters 2007–2010. 96, p. 423-431, 2016.
- SUN, S.; CHEN, Y.; LIN, Y.; AN, D. J. S. o. t. T. E. Occurrence, spatial distribution, and seasonal variation of emerging trace organic pollutants in source water for Shanghai, China. 639, p. 1-7, 2018.
- SYAFRUDIN, M.; KRISTANTI, R. A.; YUNIARTO, A.; HADIBARATA, T. *et al.* Pesticides in drinking water—a review. 18, n. 2, p. 468, 2021.
- TAYLOR, A. C.; MILLS, G. A.; GRAVELL, A.; KERWICK, M. *et al.* Passive sampling with suspect screening of polar pesticides and multivariate analysis in river catchments: Informing environmental risk assessments and designing future monitoring programmes. 787, p. 147519, 2021.
- TEODORO, V. L. I.; TEIXEIRA, D.; COSTA, D. J. L.; FULLER, B. B. J. R. B. M.-R. O conceito de bacia hidrográfica e a importância da caracterização morfométrica para o entendimento da dinâmica ambiental local. 11, n. 1, p. 137-156, 2007.
- TESSARO, A. B.; SÁ, J. S. d.; SCREMIN, L. B. J. A. C. Quantificação e classificação dos resíduos procedentes da construção civil e demolição no município de Pelotas, RS. 12, p. 121-130, 2012.
- TIAN, Z.; WARK, D. A.; BOGUE, K.; JAMES, C. A. J. S. o. T. T. E. Suspect and non-target screening of contaminants of emerging concern in streams in agricultural watersheds. 795, p. 148826, 2021.

TONI, C.; MENEZES, C.; CLASEN, B.; LEITEMPERGER, J. *et al.* Oxidative stress in carp exposed to quinclorac herbicide under rice field condition. 92, p. 27-31, 2013.

TORRES PADRÓN, M. E.; AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. J. M. Microextraction techniques coupled to liquid chromatography with mass spectrometry for the determination of organic micropollutants in environmental water samples. 19, n. 7, p. 10320-10349, 2014.

TROLLE, D.; NIELSEN, A.; ANDERSEN, H. E.; THODSEN, H. *et al.* Effects of changes in land use and climate on aquatic ecosystems: Coupling of models and decomposition of uncertainties. 657, p. 627-633, 2019.

TUDI, M.; DANIEL RUAN, H.; WANG, L.; LYU, J. *et al.* Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. 18, n. 3, p. 1112, 2021.

UDDIN, M. G.; NASH, S.; OLBERT, A. I. J. E. I. A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality. 122, p. 107218, 2021.

UFPEL. Agência de Desenvolvimento da Bacia da Lagoa Mirim – ALM. 2022. Disponível em: https://wp.ufpel.edu.br/alm/?page_id=2069 Acesso em: 03 mai 2022.

UNION, E. U. J. O. J. E. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. 435, p. 1-62, 2020.

VALENZUELA, E. F.; MENEZES, H. C.; CARDEAL, Z. L. J. A. C. A. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water. 1054, p. 26-37, 2019.

VAN VLIET, M. T.; FRANSSSEN, W. H.; YEARSLEY, J. R.; LUDWIG, F. *et al.* Global river discharge and water temperature under climate change. 23, n. 2, p. 450-464, 2013.

VENSKE, E.; SCHAEGLER, C. E.; RITTER, R.; FIN, S. S. *et al.* Seletividade de herbicidas sobre arroz irrigado em resposta à época de semeadura e redução da luminosidade em fases do desenvolvimento. 63, p. 165-173, 2016.

VERMA, M.; LOGANATHAN, V. A.; BHATT, V. K. J. E. I. Development of entropy and deviation-based water quality index: case of River Ganga, India. 143, p. 109319, 2022.

VIEIRA, D. C.; NOLDIN, J. A.; DESCHAMPS, F. C.; RESGALLA JR, C. J. C. Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated rice crops in southern Brazil. 162, p. 48-54, 2016.

VIEIRA, H. M.; WESCHENFELDER, J.; FERNANDES, E. H.; OLIVEIRA, H. A. *et al.* Links between surface sediment composition, morphometry and hydrodynamics in a large shallow coastal lagoon. 398, p. 105591, 2020.

VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios.** DESA/UFMG, 2007.

WANG, T.; ZHONG, M.; LU, M.; XU, D. *et al.* Occurrence, spatiotemporal distribution, and risk assessment of current-use pesticides in surface water: A case study near Taihu Lake, China. 782, p. 146826, 2021.

WIJESEKARA, N.; WEERASINGHE, M.; SENEVIRATNE, S. d. A. J. J. o. E. M. Assessment of current status and geospatial analysis of compliance to bacteriological parameters: Tools to ensure access to safe water in Sri Lanka. 295, p. 113110, 2021.

WILK, P.; ORLIŃSKA-WOŹNIAK, P.; GĘBALA, J. J. H.; SCIENCES, E. S. The river absorption capacity determination as a tool to evaluate state of surface water. 22, n. 2, p. 1033-1050, 2018.

WILKS, D. S. **Statistical methods in the atmospheric sciences.** Academic press, 2011. 0123850223.

XAVIER, R. A.; CAMARGO, V. C.; CARDOSO, O. R.; TASSI, R. J. E. S. e. A. Eco-hidrologia integrada ao manejo dos recursos hídricos em áreas úmidas: caso do Banhado do Taim, RS. 24, p. 187-197, 2019.

XU, L.; GRANGER, C.; DONG, H.; MAO, Y. *et al.* Occurrences of 29 pesticides in the Huangpu River, China: Highest ecological risk identified in Shanghai metropolitan area. 251, p. 126411, 2020.

YANG, L.; DENG, Y.; GONG, D.; LUO, H. *et al.* Effects of low molecular weight organic acids on adsorption of quinclorac by sepiolite. 28, p. 9582-9597, 2021.

YEGANEH, M.; AZARI, A.; SOBHI, H. R.; FARZADKIA, M. *et al.* A comprehensive systematic review and meta-analysis on the extraction of pesticide by various solid phase-based separation methods: a case study of malathion. p. 1-18, 2021.

YU, C.; HUANG, X.; CHEN, H.; GODFRAY, H. C. J. *et al.* Managing nitrogen to restore water quality in China. 567, n. 7749, p. 516-520, 2019.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E.; MACHADO, S.; GONÇALVES, F. *et al.* Monitoring of the herbicide clomazone in environmental water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. 55, p. 573-577, 2002.

ZANINI, H. L.; AMARAL, L. A. D.; ZANINI, J. R.; TAVARES, L. H. J. E. A. Caracterização da água da microbacia do córrego Rico avaliada pelo índice de qualidade de água e de estado trófico. 30, p. 732-741, 2010.

ZESHAN, M.; BHATTI, I. A.; MOHSIN, M.; IQBAL, M. *et al.* Remediation of pesticides using TiO₂ based photocatalytic strategies: A review. p. 134525, 2022.

ZHANG, W.; RONG, N.; JIN, X.; MENG, X. *et al.* Dissolved oxygen variation in the North China Plain river network region over 2011–2020 and the influencing factors. 287, p. 132354, 2022.

ZHANG, Y.; ZHANG, H.; WANG, J.; YU, Z. *et al.* Suspect and target screening of emerging pesticides and their transformation products in an urban river using LC-QTOF-MS. 790, p. 147978, 2021.

10 APÊNDICE

Figura A1. Cromatogramas dos agrotóxicos encontrados na amostra de água coletada no Rio Jaguarão (P5) em novembro de 2018, sendo eles: atrazina (A), buprofezin (B), carbaril (C) e clomazona (D).

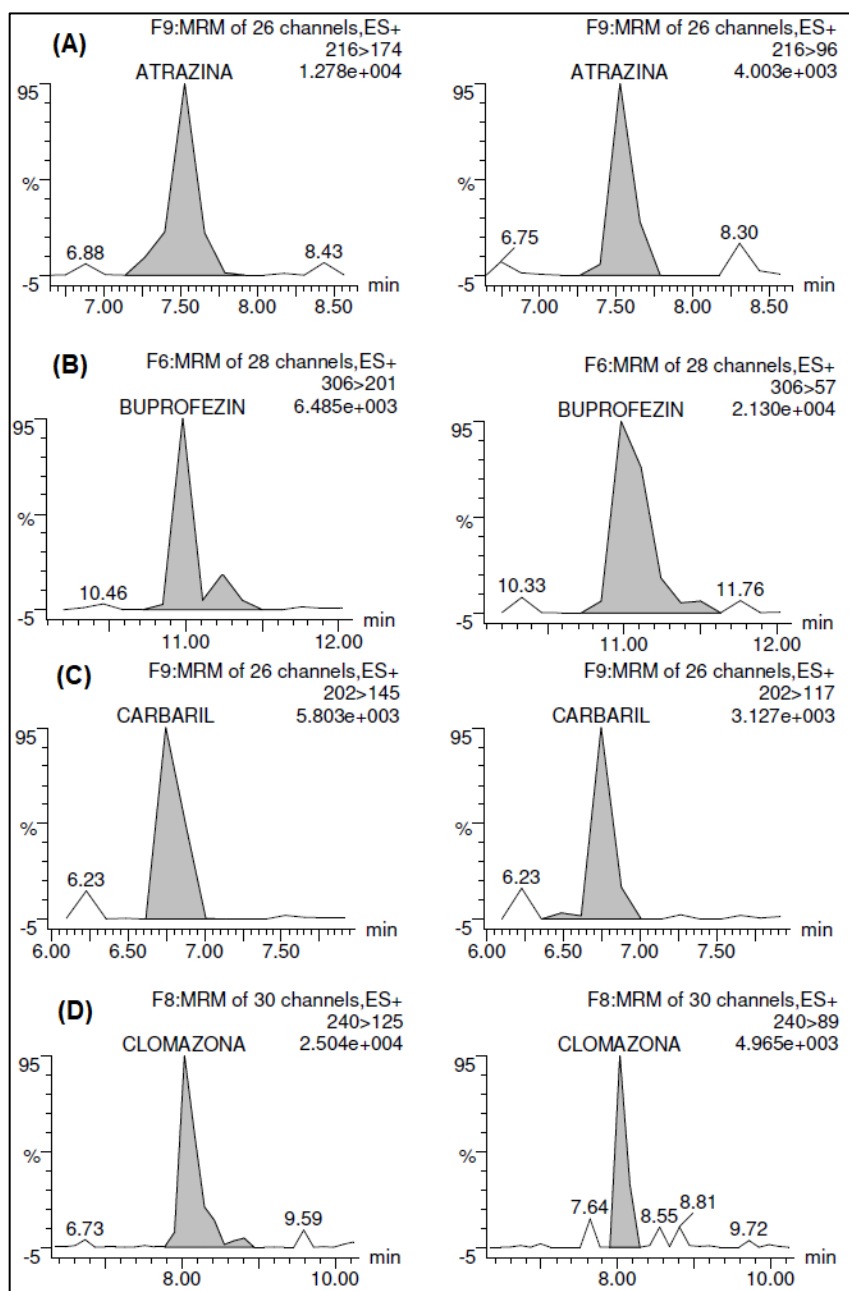


Tabela A1 - Agrotóxicos determinados por LC-MS/MS, utilizando o modo de ionização ESI+, no modo de aquisição SRM com seus respectivos íons precursores e produtos para quantificação e confirmação.

Agrotóxico	Íon precursor (m/z)	VC (V)	1ª Transição		2ª Transição	
			Íon produto (m/z)	EC (eV)	Íon produto (m/z)	EC (eV)
Acetamiprido	223	23	126	20	56	15
Aldicarbe	208	7	116	7	89	7
Atrazina	216	30	174	18	96	23
Atrazina-d5	221	26	179	18	101	23
Azametifos	325	20	139	24	112	35
Azinfos etílico	346	10	132	16	77	36
Azinfos metílico	318	12	261	8	160	8
Azoxistrobina	404	17	372	15	329	30
Bentazona	241	12	199	12	107	26
Boscalide	343	32	307	20	140	20
Bromuconazol	376	32	159	35	70	25
Buprofezin	306	22	201	12	57	20
Carbaril	202	19	145	22	117	28
Carbofuran-3-hidroxi	238	25	181	10	163	16
Carboxina	236	25	143	16	87	22
Cimoxanil	199	14	128	8	111	18
Ciproconazol	292	27	125	24	70	18
Clomazona	240	23	125	18	89	46
Clorantraniliprole	482	20	451	22	284	14
Clorfenvinfos	359	18	155	12	99	30
Clorpirifos metílico	314	15	206	7	116	12
Diclorvos	221	23	109	22	79	34

Agrotóxico	Íon precursor (m/z)	VC (V)	1ª Transição		2ª Transição	
			Íon produto (m/z)	EC (eV)	Íon produto (m/z)	EC (eV)
Dicrotofos	238	17	193	10	112	10
Difenoconazol	406	37	251	25	111	60
Diflubenzuron	311	20	158	12	141	28
Dimoxistrobina	327	21	205	10	116	21
Diniconazol	326	37	159	34	70	25
Diuron	233	27	72	18	46	14
Epoxiconazol	330	25	121	22	101	50
Etiofencarbe	226	16	164	8	107	17
Etoprofos	243	18	131	20	97	31
Etoxisulfurom	399	25	261	16	218	24
Famoxadone	392	12	331	10	238	20
Fenamidone	312	22	236	14	92	25
Fenamifos	304	27	217	24	202	36
Fenarimol	331	37	268	22	81	34
Fenoxicarbe	302	32	97	22	55	38
Fentiona	279	25	247	13	169	16
Fluazifope-p-butilico	384	27	328	16	282	22
Flusilazole	316	27	247	18	165	28
Flutolanil	324	23	262	18	65	40
Flutriafol	302	23	123	29	70	18
Furatiocarbe	383	22	252	22	195	18
Imazapique	276	35	248	18	231	20
Imazapir	262	27	86	26	69	26
Imazaquin	312	29	267	20	86	28
Imazetapir	290	35	245	18	159	38

Agrotóxico	Íon precursor (m/z)	VC (V)	1ª Transição		2ª Transição	
			Íon produto (m/z)	EC (eV)	Íon produto (m/z)	EC (eV)
Imidacloprido	256	23	209	15	175	20
Iprovalicarbe	321	19	203	10	119	16
Linuron	249	25	181	16	160	18
Malationa	331	12	127	12	99	24
Mecarbam	330	12	227	8	97	35
Mefosfolam	270	25	140	24	75	22
Mepronil	270	27	119	28	91	44
Metalaxil	280	15	220	13	192	17
Metconazol	320	29	125	36	70	22
Metidationa	303	10	145	10	85	20
Metiocarbe	226	19	169	10	121	22
Metiocarbe sulfoxide	242	17	185	14	122	28
Metoxifenozone	369	25	313	8	149	18
Metsulfurom	382	22	199	22	167	16
Miclobutanil	289	25	125	32	70	18
Molinato	188	17	126	13	55	24
Monolinuron	215	23	126	22	99	34
Nicosulfuron	411	26	182	22	106	32
Paraoxon	276	28	248	16	220	17
Pencicurom	329	30	125	22	125	40
Penconazol	284	25	159	34	70	16
Penoxsulam	484	53	195	30	125	53
Phosalone	368	12	182	14	111	42
Picoxistrobina	368	10	205	10	145	22
Piraclostrobina	388	20	194	12	163	25

Agrotóxico	Íon precursor (m/z)	VC (V)	1ª Transição		2ª Transição	
			Íon produto (m/z)	EC (eV)	Íon produto (m/z)	EC (eV)
Pirazofos	374	33	222	22	194	32
Piridafentiona	341	31	189	22	92	34
Pirimetanil	200	42	107	24	82	24
Profenofos	373	25	303	20	128	40
Propanil	218	31	162	16	127	22
Propargite	368	15	231	15	175	15
Propiconazol	342	37	159	34	69	22
Quinalfos	299	15	163	24	97	30
Quincloraque	242	20	161	40	196	80
Quizalofope-p-etílico	373	30	299	18	91	18
Simazina	202	34	124	16	96	22
Tebuconazol	308	31	125	40	70	22
Tebufenozida	353	12	297	8	133	20
Tebufenpirad	334	43	145	28	117	34
Terbutilazina	230	28	174	16	96	28
Tetraconazol	372	32	159	30	70	20
Tiacloprido	253	32	126	20	90	40
Tiametoxam	292	19	211	12	132	22
Tiobencarbe	258	21	125	17	100	12
Tolcofos	301	30	175	29	125	17
Triadimefon	294	22	197	15	69	20
Triadimenol	296	12	99	15	70	10
Triazofos	314	22	162	18	119	35
Triciclazol	190	32	163	22	136	27
Triflumurom	359	23	156	16	139	35

Agrotóxico	Íon precursor (m/z)	VC (V)	1ª Transição		2ª Transição	
			Íon produto (m/z)	EC (eV)	Íon produto (m/z)	EC (eV)
Vamidotiona	288	17	146	10	118	28

VC = Voltagem do cone; EC = Energia de colisão

Tabela A 2 – Gradiente de eluição utilizado no equipamento UHPLC-MS/MS, do Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP), na avaliação de reprodutibilidade.

Tempo (min)	%A	%B
0	95	5
0,25	95	5
7,75	5	95
8,50	5	95
8,51	95	5
10,0	95	5

A: água:metanol (98:2, v/v)

B: metanol

Tabela A3 – Concentração de agrotóxicos nas águas da Lagoa Mirim e Afluentes no mês de agosto de 2018 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Analito	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Acetamiprido								<LOQ				
Atrazina												
Azametifos												
Azoxistrobina	0,0090		<LOQ				<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,0120
Bentazona												
Boscalide	<LOQ											
Buprofezin		<LOQ		<LOQ								
Carbaril		<LOQ		<LOQ	0,0278					<LOQ	0,0224	<LOQ
Carboxina												
Ciproconazol												
Clomazona	<LOQ	0,0206	<LOQ	0,0516				0,0191				
Clorantriliprole	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Diniconazol												
Epoxiconazol					0,0091						0,0251	
Etoxisulfurom												
Flutriafol												
Imazapique	<LOQ						<LOQ					
Imazapir	<LOQ											
Imazaquin							<LOQ					
Imazetapir					<LOQ	0,0471	0,0454				0,0256	<LOQ
Imidacloprido		<LOQ					0,0302					
Metconazol												
Metoxifenoazide	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
Metsulfurom												
Penoxsulam							0,0058					0,0036
Picoxistrobina												
Propiconazol					<LOQ	<LOQ						<LOQ
Quincloraque												
Terbutilazina												
Tiametoxam											0,0139	0,0161
Triciclazol						<LOQ	<LOQ			<LOQ	<LOQ	

Tabela A7 – Concentração de agrotóxicos nas águas da Lagoa Mirim e Afluentes no mês de fevereiro de 2019 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Analito	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Acetamiprido												
Atrazina					0,0124		<LOQ	0,0083				
Azametifos						<LOQ						
Azoxistrobina		<LOQ	<LOQ		0,0516			0,2050		0,0189	0,0381	<LOQ
Bentazona						0,0746	0,0401					
Boscalide	<LOQ	<LOQ										
Buprofezin		0,0043										
Carbaril	0,0238						0,0250					
Carboxina												
Ciproconazol											<LOQ	
Clomazona												
Clorantraniliprole												
Diniconazol								0,0558				
Epoxiconazol												
Etoxisulfurom					0,0094							<LOQ
Flutriafol			<LOQ			<LOQ		<LOQ				
Imazapique						<LOQ		<LOQ	<LOQ			
Imazapir										<LOQ		
Imazaquin												
Imazetapir												
Imidacloprido				<LOQ	<LOQ						0,0500	
Metconazol												
Metoxifenoziide					<LOQ	<LOQ						
Metsulfurom												
Penoxsulam								<LOQ				<LOQ
Picoxistrobina									0,0096		0,0049	
Propiconazol					<LOQ			0,2077				
Quincloraque	<LOQ	<LOQ			<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ
Terbutilazina												
Tiametoxam												
Triciclazol	0,0918	0,1221	0,1354		0,2490	0,3592	0,3136	0,8246	0,1495	1,0514	0,6711	0,0568

Tabela A8 – Concentração de agrotóxicos nas águas da Lagoa Mirim e Afluentes no mês de março de 2019 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Analito	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Acetamiprido												
Atrazina	<LOQ	0,0143	0,0092		<LOQ			0,0121	<LOQ	0,0112	0,0090	
Azametifos												
Azoxistrobina					0,3175			0,0443		0,0457		0,0425
Bentazona						<LOQ		<LOQ				
Boscalide			<LOQ									
Buprofezin												
Carbaril												
Carboxina												
Ciproconazol					<LOQ			<LOQ			<LOQ	
Clomazona												
Clorantraniliprole												
Diniconazol					<LOQ							
Epoxiconazol	0,0349					0,0277	0,2387	0,0455				
Etoxisulfurom						<LOQ						
Flutriafol			<LOQ		<LOQ	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ	
Imazapique											<LOQ	
Imazapir								<LOQ				
Imazaquin												
Imazetapir												
Imidacloprido					<LOQ							
Metconazol												
Metoxifenoziide					<LOQ	<LOQ						
Metsulfurom												
Penoxsulam												0,0234
Picoxistrobina					0,0114							
Propiconazol								0,0381				
Quincloraque	<LOQ		<LOQ		<LOQ			<LOQ			<LOQ	<LOQ
Terbutilazina												
Tiametoxam					<LOQ							
Triciclazol	0,0561	0,0860	0,0728		0,7841	0,2997	0,4464	0,3080	0,0364	0,1131	0,2867	0,1484

Tabela A9 – Concentração de agrotóxicos nas águas da Lagoa Mirim e Afluentes no mês de abril de 2019 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Analito	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Acetamiprido												
Atrazina	0,0096	0,0083				0,0128		0,0177			0,0104	0,0165
Azametifos								<LOQ				
Azoxistrobina								0,0111				0,0239
Bentazona						<LOQ						
Boscalide												
Buprofezin												
Carbaril												
Carboxina												
Ciproconazol												
Clomazona												
Clorantraniliprole												
Diniconazol												
Epoxiconazol		0,0310										
Etoxisulfurom												
Flutriafol		<LOQ					<LOQ					
Imazapique						<LOQ		<LOQ				
Imazapir												
Imazaquin												
Imazetapir												
Imidacloprido												
Metconazol												
Metoxifenoazide												
Metsulfurom												
Penoxsulam												<LOQ
Picoxistrobina												
Propiconazol												
Quincloraque	<LOQ						<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ
Terbutilazina												
Tiametoxam												
Triciclazol	0,0457	0,0478	0,0470			0,2660	0,1363	0,0750	0,0588	0,0489	0,0628	0,0640

Tabela A10 – Concentração de agrotóxicos nas águas da Lagoa Mirim e Afluentes no mês de maio de 2019 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Analito	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Acetamiprido												
Atrazina	0,0176						<LOQ			<LOQ	0,0084	0,0087
Azametifos												
Azoxistrobina	<LOQ				0,0088	<LOQ	<LOQ	0,0175				0,0169
Bentazona												
Boscalide												
Buprofezin		0,0061										
Carbaril												
Carboxina												
Ciproconazol							<LOQ					<LOQ
Clomazona												
Clorantraniliprole												
Diniconazol												
Epoxiconazol							0,0681					
Etoxisulfurom												
Flutriafol							<LOQ					
Imazapique					<LOQ	<LOQ						
Imazapir					<LOQ	<LOQ	<LOQ			<LOQ		
Imazaquin												
Imazetapir							0,1088			<LOQ		<LOQ
Imidacloprido							<LOQ					
Metconazol												
Metoxifenoazide							0,0174					
Metsulfurom												
Penoxsulam												<LOQ
Picoxistrobina												
Propiconazol												
Quincloraque												
Terbutilazina		0,0820										
Tiametoxam								<LOQ				
Triciclazol	0,0323	0,0323	0,0205		0,0176	0,1501	0,3746	0,0424	0,0193	0,0277	0,0223	

Tabela A11 - Concentração de agrotóxicos nas águas da Lagoa Mirim e Afluentes no mês de junho de 2019 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Analito	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Acetamiprido												<LOQ
Atrazina	<LOQ	0,0108				0,0086	0,0084	0,0131		<LOQ		
Azametifos												
Azoxistrobina			<LOQ			<LOQ		0,0174			<LOQ	0,0241
Bentazona												
Boscalide												
Buprofezin												
Carbaril												
Carboxina												
Ciproconazol								<LOQ			<LOQ	<LOQ
Clomazona												
Clorantraniliprole						<LOQ					<LOQ	
Diniconazol												
Epoxiconazol							0,0301					<LOQ
Etoxisulfurom												
Flutriafol											<LOQ	<LOQ
Imazapique				<LOQ							<LOQ	
Imazapir	<LOQ			<LOQ		<LOQ	<LOQ			<LOQ		<LOQ
Imazaquin												
Imazetapir					0,0252	<LOQ	0,0264				0,0501	0,0320
Imidacloprido							<LOQ					
Metconazol												
Metoxifenoazide												0,0131
Metsulfurom											<LOQ	
Penoxsulam												
Picoxistrobina												
Propiconazol												
Quincloraque												
Terbutilazina		0,0306							<LOQ			
Tiametoxam		<LOQ										
Triciclazol	0,0199	0,0201	0,0141			0,0949	0,1017	0,0505	0,0470	0,0402	0,0482	0,0489

Tabela A12 - Concentração de agrotóxicos nas águas da Lagoa Mirim e Afluentes no mês de julho de 2019 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Analito	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Acetamiprido												
Atrazina	<LOQ	0,0157	<LOQ						<LOQ			
Azametifos												
Azoxistrobina									0,0095			<LOQ
Bentazona												
Boscalide												
Buprofezin												
Carbaril												
Carboxina												
Ciproconazol							<LOQ		<LOQ			
Clomazona												
Clorantraniliprole					<LOQ		<LOQ				<LOQ	
Diniconazol												
Epoxiconazol							<LOQ		<LOQ			
Etoxisulfurom												
Flutriafol					<LOQ				<LOQ			
Imazapique			<LOQ						<LOQ		<LOQ	
Imazapir	<LOQ	<LOQ	<LOQ			<LOQ			0,0473			
Imazaquin												
Imazetapir					<LOQ				<LOQ		0,2478	0,0253
Imidacloprido					0,0279		0,0581					
Metconazol												
Metoxifenoazide							0,0313					
Metsulfurom				<LOQ								
Penoxsulam												
Picoxistrobina												
Propiconazol											<LOQ	
Quincloraque												
Terbutilazina							0,0116					
Tiametoxam					<LOQ				<LOQ			
Triciclazol	0,0242	0,0131	0,0126			0,0370	0,0414		0,0386		0,1265	

Tabela A13 - Teste de correlação não paramétrica de Spearman.

	Correlações	Somatório de agrotóxicos	Precipitação
Somatório de agrotóxicos	Coeficiente de correlação	1,000	-0,130
	Sig. (bilateral)	-	0,721
	n	10	10
Precipitação	Coeficiente de correlação	-0,130	1,000
	Sig. (bilateral)	0,721	-
	n	10	10

Tabela A 14 - Coeficiente de correlação de Pearson (r) – Rio Arroio Grande.

	pH	Temp.	Condut.	Fósf.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Azoxistrobina	0,000	-0,866	-0,866	-0,500	-0,500	0,000	-0,866	0,866	-0,866	-0,866
Bentazona	0,866	0,866	0,866	-0,500	-0,500	-0,866	0,000	-0,866	0,000	0,866
Ciproconazol	0,500	-0,500	-0,500	-0,866	-0,866	-0,500	-1,000	0,500	-1,000	-0,500
Clomazona	0,500	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,500	0,500	-1,000	0,500	1,000
Difenoconazol	0,000	-0,866	-0,866	-0,500	-0,500	0,000	-0,866	0,866	-0,866	-0,866
Epoxiconazol	0,000	-0,866	-0,866	-0,500	-0,500	0,000	-0,866	0,866	-0,866	-0,866
Etoxisulfurom	0,500	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,500	0,500	-1,000	0,500	1,000
Imazapique	-0,500	0,500	0,500	0,866	0,866	0,500	1,000	-0,500	1,000	0,500
Imazapir	-0,500	0,500	0,500	0,866	0,866	0,500	1,000	-0,500	1,000	0,500
Imazetapir	0,500	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,500	0,500	-1,000	0,500	1,000
Imidacloprido	0,866	0,866	0,866	-0,500	-0,500	-0,866	0,000	-0,866	0,000	0,866
Mefosfolam	0,500	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,500	0,500	-1,000	0,500	1,000
Metalaxil	0,866	0,866	0,866	-0,500	-0,500	-0,866	0,000	-0,866	0,000	0,866
Quincloraque	0,500	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,500	0,500	-1,000	0,500	1,000
Tebuconazol	0,500	-0,500	-0,500	-0,866	-0,866	-0,500	-1,000	0,500	-1,000	-0,500
Tiametoxam	0,500	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,500	0,500	-1,000	0,500	1,000
Triciclazol	-0,500	-1,000	-1,000	0,000	0,000	0,500	-0,500	1,000	-0,500	-1,000
Vazão	-1,000	-0,500	-0,500	0,866	0,866	1,000	0,500	0,500	0,500	-0,500
Precipitação	-1,000	-0,500	-0,500	0,866	0,866	1,000	0,500	0,500	0,500	-0,500

Tabela A 15 – Nível de significância estatística (p) – Rio Arroio Grande.

	pH	Temp.	Condut.	Fósf.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Azoxistrobina	1,000	0,333	0,333	0,667	0,667	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333
Bentazona	0,333	0,333	0,333	0,667	0,667	0,333	1,000	0,333	1,000	0,333
Ciproconazol	0,667	0,667	0,667	0,333	0,333	0,667		0,667		0,667
Clomazona	0,667			1,000	1,000	0,667	0,667		0,667	
Difenoconazol	1,000	0,333	0,333	0,667	0,667	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333
Epoxiconazol	1,000	0,333	0,333	0,667	0,667	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333
Etoxisulfurom	0,667			1,000	1,000	0,667	0,667		0,667	
Imazapique	0,667	0,667	0,667	0,333	0,333	0,667		0,667		0,667
Imazapir	0,667	0,667	0,667	0,333	0,333	0,667		0,667		0,667
Imazetapir	0,667			1,000	1,000	0,667	0,667		0,667	
Imidacloprido	0,333	0,333	0,333	0,667	0,667	0,333	1,000	0,333	1,000	0,333
Mefosfolam	0,667			1,000	1,000	0,667	0,667		0,667	
Metalaxil	0,333	0,333	0,333	0,667	0,667	0,333	1,000	0,333	1,000	0,333
Quincloraque	0,667			1,000	1,000	0,667	0,667		0,667	
Tebuconazol	0,667	0,667	0,667	0,333	0,333	0,667		0,667		0,667
Tiametoxam	0,667			1,000	1,000	0,667	0,667		0,667	
Triciclazol	0,667			1,000	1,000	0,667	0,667		0,667	
Vazao		0,667	0,667	0,333	0,333		0,667	0,667	0,667	0,667
Precipitação		0,667	0,667	0,333	0,333		0,667	0,667	0,667	0,667

Tabela A 16 - Coeficiente de correlação de Pearson (r) – Rio Canhada.

	pH	Temp.	Condut.	Fósif.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Acetamiprido	0,725	-0,354	-0,707	0,791	-0,707	0,395	-0,354	0,707	-0,707	-0,707
Atrazina	0,181	0,707	0,000	0,395	-0,354	-0,395	0,354	-0,707	0,000	-0,354
Azoxistrobina	0,667	-0,500	-0,900	0,671	-0,800	0,335	-0,600	0,500	-0,900	-0,500
Bentazona	0,189	0,158	0,527	-0,177	0,527	-0,354	0,527	0,580	0,527	0,316
Ciproconazol	0,667	-0,100	0,000	0,112	0,100	-0,447	0,200	0,800	0,000	0,300
Clomazona	-0,287	0,335	0,894	-0,625	0,894	-0,500	0,671	0,112	0,894	0,671
Clorantraniliprole	0,410	-0,800	-0,600	0,224	-0,300	0,447	-0,600	0,900	-0,600	-0,100
Cresoximmetílico	0,725	-0,354	-0,707	0,791	-0,707	0,395	-0,354	0,707	-0,707	-0,707
Difenoconazol	0,711	-0,154	-0,872	0,918	-0,975	0,287	-0,410	0,205	-0,872	-0,821
Epoxiconazol	0,459	-0,783	-0,894	0,500	-0,671	0,625	-0,783	0,671	-0,894	-0,447
Etoxisulfurom	-0,725	0,000	0,354	-0,395	0,354	0,395	0,000	-0,354	0,354	0,000
Flutriafol	0,821	0,300	0,100	0,335	0,000	-0,671	0,500	0,600	0,100	0,100
Imazapique	-0,103	0,000	0,600	-0,447	0,700	-0,224	0,400	0,500	0,600	0,500
Imazapir	-0,287	0,335	0,894	-0,625	0,894	-0,500	0,671	0,112	0,894	0,671
Imazetapir	0,051	0,400	0,700	-0,224	0,600	-0,447	0,700	0,300	0,700	0,300
Imidacloprido	0,553	0,154	-0,667	0,803	-0,872	0,057	-0,205	-0,205	-0,667	-0,718
Mefosfolam	0,181	0,354	0,707	-0,395	0,707	-0,791	0,707	0,354	0,707	0,707
Metalaxil	-0,103	0,700	0,900	-0,335	0,700	-0,671	0,900	-0,100	0,900	0,400
Metoxifenozide	0,725	-0,354	-0,707	0,791	-0,707	0,395	-0,354	0,707	-0,707	-0,707
Quincloraque	-0,263	0,667	0,975	-0,516	0,821	-0,688	0,872	-0,205	0,975	0,564
Tebuconazol	0,667	-0,500	-0,900	0,671	-0,800	0,335	-0,600	0,500	-0,900	-0,500
Terbutilazina	0,631	0,447	-0,447	0,875	-0,783	-0,125	0,112	-0,224	-0,447	-0,783
Tiametoxam	0,462	-0,300	-0,100	0,224	0,000	0,112	0,000	0,900	-0,100	-0,100
Triciclazol	0,553	-0,564	-0,975	0,688	-0,872	0,516	-0,718	0,410	-0,975	-0,616
Vazao	0,975	0,100	-0,300	0,671	-0,400	-0,335	0,200	0,700	-0,300	-0,300

	pH	Temp.	Condut.	Fósf.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Precipitação	0,308	0,300	-0,500	0,783	-0,800	0,224	-0,100	-0,400	-0,500	-0,900

Tabela A 17 – Nível de significância estatística (p) – Rio Canhada.

	pH	Temp.	Condut.	Fós.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Acetamiprido	0,165	0,559	0,182	0,111	0,182	0,510	0,559	0,182	0,182	0,182
Atrazina	0,770	0,182	1,000	0,510	0,559	0,510	0,559	0,182	1,000	0,559
Azoxistrobina	0,219	0,391	0,037	0,215	0,104	0,581	0,285	0,391	0,037	0,391
Bentazona	0,760	0,800	0,361	0,776	0,361	0,559	0,361	0,306	0,361	0,604
Ciproconazol	0,219	0,873	1,000	0,858	0,873	0,450	0,747	0,104	1,000	0,624
Clomazona	0,640	0,581	0,041	0,260	0,041	0,391	0,215	0,858	0,041	0,215
Clorantraniliprole	0,493	0,104	0,285	0,718	0,624	0,450	0,285	0,037	0,285	0,873
Cresoximmetílico	0,165	0,559	0,182	0,111	0,182	0,510	0,559	0,182	0,182	0,182
Difenoconazol	0,179	0,805	0,054	0,028	0,005	0,640	0,493	0,741	0,054	0,089
Epoxiconazol	0,437	0,118	0,041	0,391	0,215	0,260	0,118	0,215	0,041	0,450
Etoxisulfurom	0,165	1,000	0,559	0,510	0,559	0,510	1,000	0,559	0,559	1,000
Flutriafol	0,089	0,624	0,873	0,581	1,000	0,215	0,391	0,285	0,873	0,873
Imazapique	0,870	1,000	0,285	0,450	0,188	0,718	0,505	0,391	0,285	0,391
Imazapir	0,640	0,581	0,041	0,260	0,041	0,391	0,215	0,858	0,041	0,215
Imazetapir	0,935	0,505	0,188	0,718	0,285	0,450	0,188	0,624	0,188	0,624
Imidacloprido	0,334	0,805	0,219	0,102	0,054	0,927	0,741	0,741	0,219	0,172
Mefosfolam	0,770	0,559	0,182	0,510	0,182	0,111	0,182	0,559	0,182	0,182
Metalaxil	0,870	0,188	0,037	0,581	0,188	0,215	0,037	0,873	0,037	0,505
Metoxifenoazide	0,165	0,559	0,182	0,111	0,182	0,510	0,559	0,182	0,182	0,182
Quincloraque	0,669	0,219	0,005	0,373	0,089	0,199	0,054	0,741	0,005	0,322
Tebuconazol	0,219	0,391	0,037	0,215	0,104	0,581	0,285	0,391	0,037	0,391
Terbutilazina	0,254	0,450	0,450	0,052	0,118	0,841	0,858	0,718	0,450	0,118
Tiametoxam	0,434	0,624	0,873	0,718	1,000	0,858	1,000	0,037	0,873	0,873
Triciclazol	0,334	0,322	0,005	0,199	0,054	0,373	0,172	0,493	0,005	0,269
Vazao	0,005	0,873	0,624	0,215	0,505	0,581	0,747	0,188	0,624	0,624

Precipitação	0,614	0,624	0,391	0,118	0,104	0,718	0,873	0,505	0,391	0,037
--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabela A 18 - Coeficiente de correlação de Pearson (r) – Rio Chasqueiro.

	pH	Temp.	Condut.	Fósf.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Azoxistrobina	1,000	-0,100	-0,700	0,000	-0,872	-0,200	-0,700	0,600	-0,800	-1,000
Bentazona	-0,800	-0,100	0,800	0,000	0,975	0,700	0,500	-0,600	0,700	0,800
Ciproconazol	0,700	0,000	-0,300	-0,289	-0,718	-0,300	-0,200	0,400	-0,700	-0,700
Clomazona	-0,894	0,224	0,894	0,000	0,860	0,447	0,894	-0,783	0,783	0,894
Clorantraniliprole	0,900	0,200	-0,500	0,289	-0,718	0,100	-0,400	0,200	-0,500	-0,900
Cresoximmetílico	0,707	-0,354	0,000	-0,408	-0,363	0,354	-0,354	0,354	-0,707	-0,707
Difenoconazol	0,872	0,154	-0,872	0,148	-1,000	-0,616	-0,564	0,564	-0,667	-0,872
Epoxiconazol	0,564	-0,718	-0,103	-0,444	-0,132	0,410	-0,718	0,564	-0,667	-0,564
Etoxisulfurom	-0,894	0,224	0,894	0,000	0,860	0,447	0,894	-0,783	0,783	0,894
Flutriafol	0,821	0,308	-0,359	0,296	-0,658	0,154	-0,205	0,051	-0,410	-0,821
Imazapique	-0,900	0,500	0,600	0,289	0,667	0,100	0,900	-0,800	0,900	0,900
Imazapir	-0,821	0,564	0,667	0,296	0,632	0,205	0,975	-0,872	0,872	0,821
Imazetapir	-0,900	0,500	0,600	0,289	0,667	0,100	0,900	-0,800	0,900	0,900
Imidacloprido	0,975	-0,154	-0,667	-0,148	-0,895	-0,308	-0,667	0,667	-0,872	-0,975
Mefosfolam	-0,894	0,224	0,894	0,000	0,860	0,447	0,894	-0,783	0,783	0,894
Metalaxil	-0,894	0,224	0,894	0,000	0,860	0,447	0,894	-0,783	0,783	0,894
Metoxifenoziide	-0,335	-0,112	0,112	0,323	0,516	0,447	-0,112	-0,224	0,447	0,335
Picoxistrobina	0,707	-0,354	0,000	-0,408	-0,363	0,354	-0,354	0,354	-0,707	-0,707
Quincloraque	-0,821	0,564	0,667	0,296	0,632	0,205	0,975	-0,872	0,872	0,821
Tebuconazol	0,900	-0,200	-0,600	-0,289	-0,872	-0,400	-0,600	0,700	-0,900	-0,900
Terbutilazina	0,671	-0,783	-0,224	-0,645	-0,344	0,112	-0,783	0,783	-0,894	-0,671
Tiametoxam	0,700	0,400	-0,200	0,289	-0,564	0,200	0,000	-0,100	-0,300	-0,700
Triciclazol	0,975	-0,154	-0,667	-0,148	-0,895	-0,308	-0,667	0,667	-0,872	-0,975
Vazao	0,100	0,500	-0,400	0,866	-0,103	0,100	-0,100	-0,300	0,400	-0,100
Precipitação	0,800	0,500	-0,700	0,577	-0,821	-0,200	-0,300	0,100	-0,300	-0,800

Tabela A 19 – Nível de significância estatística (p) – Rio Chasqueiro.

	pH	Temp.	Condut.	Fósf.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Azoxistrobina		0,873	0,188	1,000	0,054	0,747	0,188	0,285	0,104	
Bentazona	0,104	0,873	0,104	1,000	0,005	0,188	0,391	0,285	0,188	0,104
Ciproconazol	0,188	1,000	0,624	0,638	0,172	0,624	0,747	0,505	0,188	0,188
Clomazona	0,041	0,718	0,041	1,000	0,061	0,450	0,041	0,118	0,118	0,041
Clorantraniliprole	0,037	0,747	0,391	0,638	0,172	0,873	0,505	0,747	0,391	0,037
Cresoximmetílico	0,182	0,559	1,000	0,495	0,548	0,559	0,559	0,559	0,182	0,182
Difenoconazol	0,054	0,805	0,054	0,812		0,269	0,322	0,322	0,219	0,054
Epoconazol	0,322	0,172	0,870	0,454	0,833	0,493	0,172	0,322	0,219	0,322
Etoxisulfurom	0,041	0,718	0,041	1,000	0,061	0,450	0,041	0,118	0,118	0,041
Flutriafol	0,089	0,614	0,553	0,628	0,227	0,805	0,741	0,935	0,493	0,089
Imazapique	0,037	0,391	0,285	0,638	0,219	0,873	0,037	0,104	0,037	0,037
Imazapir	0,089	0,322	0,219	0,628	0,253	0,741	0,005	0,054	0,054	0,089
Imazetapir	0,037	0,391	0,285	0,638	0,219	0,873	0,037	0,104	0,037	0,037
Imidacloprido	0,005	0,805	0,219	0,812	0,040	0,614	0,219	0,219	0,054	0,005
Mefosfolam	0,041	0,718	0,041	1,000	0,061	0,450	0,041	0,118	0,118	0,041
Metalaxil	0,041	0,718	0,041	1,000	0,061	0,450	0,041	0,118	0,118	0,041
Metoxifenozide	0,581	0,858	0,858	0,596	0,373	0,450	0,858	0,718	0,450	0,581
Picoxistrobina	0,182	0,559	1,000	0,495	0,548	0,559	0,559	0,559	0,182	0,182
Quincloraque	0,089	0,322	0,219	0,628	0,253	0,741	0,005	0,054	0,054	0,089
Tebuconazol	0,037	0,747	0,285	0,638	0,054	0,505	0,285	0,188	0,037	0,037
Terbutilazina	0,215	0,118	0,718	0,239	0,571	0,858	0,118	0,118	0,041	0,215
Tiametoxam	0,188	0,505	0,747	0,638	0,322	0,747	1,000	0,873	0,624	0,188
Triciclazol	0,005	0,805	0,219	0,812	0,040	0,614	0,219	0,219	0,054	0,005
Vazao	0,873	0,391	0,505	0,058	0,870	0,873	0,873	0,624	0,505	0,873
Precipitação	0,104	0,391	0,188	0,308	0,089	0,747	0,624	0,873	0,624	0,104

Tabela A 20 - Coeficiente de correlação de Pearson (r) – Barragem.

	pH	Temp.	Condut.	Fósf.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Azoxistrobina	0,700	-0,600	-0,300	0,447	0,000	-0,224	0,900	0,100	-0,100	0,300
Buprofezin	-0,616	0,718	0,359	-0,287	-0,154	0,229	-0,872	-0,154	0,205	-0,205
Ciproconazol	0,671	-0,447	-0,224	0,500	0,112	-0,625	0,894	-0,335	-0,447	0,112
Clorantraniliprole	0,894	0,447	-0,447	1,000	-0,783	-0,125	0,671	-0,112	0,224	0,783
Imidacloprido	-0,354	-0,354	0,354	-0,395	0,000	0,791	-0,354	0,707	0,707	0,000
Tebuconazol	0,707	0,000	0,000	0,791	-0,354	-0,395	0,707	-0,354	0,000	0,354
Terbutilazina	-0,564	0,154	0,154	-0,516	0,564	-0,516	-0,462	-0,564	-0,718	-0,667
Triciclazol	0,707	0,000	0,000	0,791	-0,354	-0,395	0,707	-0,354	0,000	0,354
Vazao	-0,500	-0,200	-0,100	-0,671	0,700	-0,335	-0,300	-0,200	-0,700	-0,600
Precipitação	0,600	0,800	-0,500	0,783	-0,700	-0,224	0,300	-0,300	0,000	0,600

Tabela A 21 – Nível de significância estatística (p) – Barragem.

	pH	Temp.	Condut.	Fósf.	NTK	Colif. Termot.	DBO	OD	Turbidez	ST
Azoxistrobina	0,188	0,285	0,624	0,450	1,000	0,718	0,037	0,873	0,873	0,624
Buprofezin	0,269	0,172	0,553	0,640	0,805	0,710	0,054	0,805	0,741	0,741
Ciproconazol	0,215	0,450	0,718	0,391	0,858	0,260	0,041	0,581	0,450	0,858
Clorantraniliprole	0,041	0,450	0,450		0,118	0,841	0,215	0,858	0,718	0,118
Imidacloprido	0,559	0,559	0,559	0,510	1,000	0,111	0,559	0,182	0,182	1,000
Tebuconazol	0,182	1,000	1,000	0,111	0,559	0,510	0,182	0,559	1,000	0,559
Terbutilazina	0,322	0,805	0,805	0,373	0,322	0,373	0,434	0,322	0,172	0,219
Triciclazol	0,182	1,000	1,000	0,111	0,559	0,510	0,182	0,559	1,000	0,559
Vazao	0,391	0,747	0,873	0,215	0,188	0,581	0,624	0,747	0,188	0,285
Precipitação	0,285	0,104	0,391	0,118	0,188	0,718	0,624	0,624	1,000	0,285