



DIAGNÓSTICO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, SUBTERRÂNEAS E SEDIMENTOS POR AGROTÓXICOS



CETESB – Companhia Ambiental do Estado do São Paulo

Diretora-Presidente	Patrícia Faga Iglecias Lemos
Diretor de Gestão Corporativa	Clayton Paganotto
Diretor de Engenharia e Qualidade Ambiental	Carlos Roberto dos Santos
Diretora de Controle de Poluição Ambiental	Gláucio Attorre Penna
Diretora de Avaliação de Impacto Ambiental	Domenico Tremaroli

São Paulo, 2021

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO

**DIAGNÓSTICO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS,
SUBTERRÂNEAS E SEDIMENTOS POR AGROTÓXICOS**

**DIAGNOSIS OF SURFACE WATER, GROUNDWATER AND SEDIMENTS
CONTAMINATION BY PESTICIDES**

CÓDIGO DO EMPREENDIMENTO: 2011- CORHI – 123

CONTRATO CORHI/FEHIDRO: 054/2012

TOMADOR: CETESB

Relatório Final

Final Report

São Paulo, 2021



| Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente

Dados Internacionais de Catalogação

(CETESB – Biblioteca, SP, Brasil)

C418d CETESB (São Paulo)

Diagnóstico da contaminação de águas superficiais, subterrâneas e sedimentos por agrotóxicos = Diagnosis of surface water, groundwater and sediments contamination by pesticides [recurso eletrônico] : Código do empreendimento: 2011-CORHI-123. Contrato CORHI/FEHIDRO: 054/2012. Tomador: CETESB : relatório final = final report / CETESB ; Coordenação geral Biom. Maria Inês Zanoli Sato ; Coordenação técnica Farm. Bioq. Maria Yumiko Tominaga, Quím. Alcyrr da Cunha Bacelar Júnior ; Equipe técnica Quím. Neusa Akemi Niwa ... [et al.]. - São Paulo : CETESB, 2021.

1 arquivo de texto (150 p.) : il. color., PDF ; 8,35 MB

Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>
ISBN 978-65-5577-026-1

1. Agrotóxicos 2. Água subterrânea 3. Água – superficial 4. Proteção ambiental 5. São Paulo (BR) 6. Saúde humana – riscos I. CORHI. II.FEHIDRO. III. Título.

CDD (21.ed. esp.)	363.739 463 169 0816 1 668.650 286 816 1 628.529 816 1
CDU (2.ed. port.)	628.193:661.16 (815.6) 502.175 (282:815.6)

Catalogação na fonte: Margot Terada CRB 8.4422

Direitos reservados de distribuição e comercialização.
Permitida a reprodução desde que citada a fonte.

© CETESB 2021.
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345
Pinheiros – SP – Brasil – CEP 05459900

FICHA TÉCNICA

Diretoria de Engenharia e Qualidade Ambiental
Engº Carlos Roberto dos Santos
Diretor

Coordenação geral

Biom. Maria Inês Zanoli Sato
Gerente do Departamento de Análises Ambientais

Coordenação técnica

Farm. Bioq. Maria Yumiko Tominaga
Gerente da Divisão de Análises Químicas
Quím. Alcyr da Cunha Barcelar Júnior
Divisão de Laboratório de Marília

Equipe Técnica

Setor de Química Orgânica

Quím. Neusa Akemi Niwa. Química
Quím. Maira Mendes Lopes. Química do Setor de Química Orgânica

Divisão de Laboratório de Marília

Téc. Químico. Edil Galvão Junqueira

Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental

Farm. Bioq. Rúbia Kuno
Farm. Bioq. Simone Harue Kimura Takeda

Setor de Qualidade de Águas Interiores

Biól. Fabio Netto Moreno
Téc. Quím. Beatriz Durazzo Ruiz

Setor de Águas Subterrâneas e Solo

Geóg. Rosângela Pasini Modesto

Setor de Avaliação de Emissões Veiculares

Antonio de Casto Bruni

Coletas de Amostras

Divisão de Amostragem
Divisão de Laboratório de Marília
Divisão de Laboratório de Ribeirão Preto

Colaboradores

Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna – SP.

Eng. Agron. Robson Barizon
Eng. Civil Sandro Eduardo Marschhausen Pereira.
Quím. Sônia Claudia Nascimento de Queiroz

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas -SP

Laboratório de Química Ambiental, Departamento de Química Analítica

Téc. Controle Ambiental Raphael D'Anna Acayaba
Quím. Cassiana C. Montagner Raimundo

Projeto Gráfico

Vera Severo

RESUMO

O uso intensivo de agrotóxicos na agricultura pode comprometer seriamente a qualidade dos recursos hídricos impactando o ecossistema aquático e a saúde humana, uma vez que essa água pode ser utilizada para abastecimento público, irrigação, recreação entre outros usos. O setor agrícola paulista apresenta um diversificado quadro de lavouras comerciais que fazem do estado de São Paulo o maior produtor nacional de cana-de-açúcar e cítricos, destacando-se também na produção de cereais, leguminosas e oleaginosas, sendo o maior consumidor brasileiro de agrotóxicos. Entretanto os dados disponíveis no Estado de São Paulo sobre a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais, subterrâneas e sedimentos no Brasil e no Estado de São Paulo ainda são escassos. Com a expansão da cultura da cana no estado existe uma preocupação maior sobre a possível contaminação dos recursos hídricos paulistas por esses compostos. O presente projeto teve por objetivo investigar a presença desses contaminantes orgânicos em águas e sedimentos em áreas do estado de São Paulo com vocação agrícola.

No período de setembro de 2015 a agosto de 2016 foram analisadas 123 amostras em 21 pontos de amostragem de água superficial, 22 amostras em 11 pontos de água subterrânea e 14 amostras em 7 pontos de sedimento, pertencentes à rede de monitoramento de qualidade do Estado de São Paulo. Nos meses de outubro a dezembro foram realizadas amostragens intensificadas (quinzenais) em águas superficiais, totalizando mais 21 amostras. Os pontos selecionados no presente estudo foram estabelecidos em conjunto com os técnicos da Divisão de Qualidade das Águas e Solo da CETESB com o apoio da EMBRAPA.

Um total de 41 moléculas diferentes de agrotóxicos das classes dos herbicidas, fungicidas e inseticidas foram pesquisados pelas técnicas de cromatografia líquida (LC-MS/MS e UPL-ESI-Q-TOF) e cromatografia gasosa (GC-NPD) nos Laboratórios da CETESB, UNICAMP e EMBRAPA, sendo o desafio analítico do Projeto a implantação da técnica de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS/MS) para parte significativa desse número de agrotóxicos. Além dessas moléculas, a EMBRAPA realizou a pesquisa de glifosato nessas amostras.

A frequência de detecção dos 41 agrotóxicos estudados nas amostras de água superficial no período de setembro/2015 a agosto/2016 esteve na ordem de 25%, sendo que

desses 15% foram quantificados. Pelo menos um agrotóxico foi detectado em 121 das 123 (98%) amostras analisadas. Um total de 14 compostos (4 herbicidas e 10 inseticidas) não foram detectados em nenhuma das matrizes analisadas, entre eles os agrotóxicos banidos: demetom S, metamidofós, paration e triclorfom. O glifosato também esteve ausente em todas as amostras analisadas.

Os resultados demonstraram ainda uma tendência de maior frequência de detecção dos agrotóxicos no período de novembro/2015 a fevereiro/2016 nas amostras bimestrais, possivelmente associado ao período de aplicação dos agrotóxicos e de chuvas. Esses dados foram confirmados pelas campanhas intensificadas, realizadas no período de outubro a dezembro de 2015.

Os herbicidas 2-hidroxi-atrazina, diurom, hexazinona e tebutiurum, o inseticida imidacloprido e o fungicida carbendazim, foram detectados em mais de 80% das amostras de águas superficiais analisadas bimestralmente, tendo sido quantificados em mais de 66% dessas amostras. Esse padrão de frequência também foi observado para as amostras das campanhas intensificadas.

Dentre as UGRHIs estudadas a 4 (Rio Pardo e Ribeirão Preto) e a 9 (Rio Mogi-Guaçu, Córrego Rico, Ribeirão das Onças e Ribeirão Sertãozinho), situadas nas regiões em processo de industrialização no Estado de São Paulo, foram as que apresentaram pontos de coleta com maior frequência de detecção e quantificação dos agrotóxicos. Entretanto, nenhum valor esteve acima dos padrões estabelecidos pela Portaria de Água de Consumo Humano Brasileira. Ainda as análises de risco realizadas demonstraram que as concentrações de agrotóxicos detectadas nas amostras de água não representam risco a saúde humana para consumo.

Por outro lado, valores acima de critérios nacionais e internacionais para proteção da vida aquática foram detectados para os agrotóxicos 2,4-D, clorpirofós, fipronil, imidacloprido e malationa. O ponto RIPE 04250, localizado no Ribeirão Preto (UGRHI 4) foi o que apresentou maior número de não conformidades frente a esses critérios.

Quanto a ocorrência de agrotóxicos nos sedimentos, nas duas campanhas realizadas, pelo menos um agrotóxico esteve presente em 10 das 14 amostras analisadas (71 %); entretanto, a frequência de ocorrência desses compostos esteve abaixo de 10%, valores inferiores ao observado para águas superficiais. Seguindo o perfil de diversidade já observado

nas amostras de água, os agrotóxicos quantificados na matriz de sedimento foram o carbendazim, diurom, fipronil, imidacloprido, tebuconazol e tebutiurum. É importante ressaltar que houve problemas analíticos na recuperação de alguns agrotóxicos como a bentazona, carbendazim, diurom, fipronil e tebuconazol nessas amostras o que pode ter levado a resultados subestimados para essas moléculas na matriz sedimento. Ainda, todas as amostras de sedimento da primeira campanha de amostragem, realizada em novembro de 2015, foram positivas para pelo menos um agrotóxico, demonstrando novamente a influência do período de aplicação dos agrotóxicos e de chuvas na detecção dessas moléculas.

Em relação à água subterrânea, a frequência de detecção de agrotóxicos nos pontos estudados foi baixa, destacando-se apenas a detecção de tiodicarbe e tebutiurum.

Em conclusão, o presente estudo, um dos pioneiros na ampla pesquisa de agrotóxicos em amostras de águas superficiais, águas subterrâneas e sedimento no Estado de São Paulo, traz contribuições significativas quanto ao diagnósticos desses compostos em nossos recursos hídricos e ao estabelecimento de estratégias mais eficazes para o monitoramento de agrotóxicos na rede de qualidade da água quanto a frequência e época de monitoramento, priorização de áreas a serem estudadas, escolha de melhor instrumentação analítica, entre outras. As informações levantadas nesse estudo poderão subsidiar melhor planos de bacias hidrográficas e ações focadas de vigilância ambiental e sanitária, minimizando os riscos à saúde humana e do meio ambiente.

ABSTRACT

The intensive use of pesticides in agriculture can seriously compromise the quality of water resources, affecting the aquatic ecosystem and human health, since this water can be used for public supply, irrigation, recreation, among other uses. The agricultural sector in São Paulo presents a diversified scenario of commercial crops that make the state of São Paulo the largest national producer of sugarcane and citrus, also standing out in the production of cereals, vegetables, oilseeds, being the largest Brazilian consumer of pesticides. However, data available in the State of São Paulo on the occurrence of pesticides in surface water, groundwater and sediments in Brazil and in the State of São Paulo are still scarce. With the expansion of sugarcane crops in the state, there is greater concern about the possible contamination of water resources in São Paulo by these chemical compounds. This project aimed to investigate the presence of these organic contaminants in water and sediments in typically agricultural regions of the state of São Paulo.

From September 2015 to August 2016, 123 samples were analyzed in 21 surface water-sampling sites, 22 samples in 11 groundwater sites and 14 samples in 7 sediment sites of the quality monitoring network of the State of São Paulo. From October to December, intensified sampling (fortnightly) was carried out in surface waters, totaling a further 21 samples. The points selected in this study were established in conjunction with technicians from the Water and Soil Quality Division of CETESB, with the support of EMBRAPA.

A total of 41 different pesticide molecules of herbicide, fungicide and insecticide were investigated by liquid chromatography techniques (LC-MS/MS and UPL-ESI-Q-TOF) and gas chromatography (GC-NPD) at CETESB, UNICAMP and EMBRAPA Laboratories, with the Project's analytical challenge being the implementation of the liquid chromatography technique coupled with mass spectrometry (LC-MS/MS) for a significant part of this number of pesticides. In addition to these molecules, EMBRAPA carried out research on glyphosate in these samples.

The detection frequency of the 41 pesticides studied in surface water samples from September/2015 to August/2016 was around 25%, and of these 15% were quantified. At least one pesticide was detected in 121 of the 123 (98%) samples analyzed. A total of 14 compounds (4 herbicides and 10 insecticides) were not detected in any of the analyzed

matrices, including the banned pesticides: demeton S, methamidophos, parathion and trichlorfon. Glyphosate was also absent in all analyzed samples.

The results also showed a trend towards a higher frequency of pesticide detection in the period from November/2015 to February/2016 in bimonthly samples, possibly associated with the period of application of pesticides and rainfall. These data were confirmed by intensified campaigns, carried out from October to December 2015.

The herbicides 2-hydroxy-atrazine, diuron, hexazinone and tebutyuron, the insecticide imidachlorpride and the fungicide carbendazim, were detected in more than 80% of the surface water samples analyzed bimonthly, having been quantified in more than 66% of these samples. This frequency pattern was also observed for samples of intensified campaigns.

Out of the nine Hydrographic Unit for Water Resources Management (UGRHI) studied, UGRHIs 4 (Rio Pardo and Ribeirão Preto) and 9 (Rio Mogi-Guaçu, Córrego Rico, Ribeirão das Onças and Ribeirão Sertãozinho), located in regions undergoing industrialization process in the State of São Paulo, presented sampling sites with greater frequency of detection and quantification of pesticides. However, no value was above the standards established by the Brazilian Human Consumption Water Ordinance. The risk assessment performed also showed that the concentrations of pesticides detected in the water samples do not represent a risk to human health.

On the other hand, values above national and international criteria for the protection of aquatic life were detected for the pesticides 2,4-D, chlorpyrophos, fipronil, imidacloprid and malathion. The RIPE 04250 site, located in Ribeirão Preto (UGRHI 4), was the one with the highest number of non-compliances against these criteria.

As for the occurrence of pesticides in the sediments, in the two campaigns carried out, at least one pesticide was present in 10 of the 14 samples analyzed (71%); however, the frequency of occurrence of these compounds was below 10%, values lower than those observed for surface waters. Following the diversity profile already observed in the water samples, the pesticides quantified in the sediment matrix were carbendazim, diuron, fipronil, imidachlorprid, tebuconazole and tebutiuron.

Importantly, there were analytical problems in the recovery of some pesticides such as bentazone, carbendazim, diuron, fipronil and tebuconazole in these samples, which may

have led to underestimated results for these molecules in the sediment matrix. Furthermore, all sediment samples from the first sampling campaign, carried out in November 2015, were positive for at least one pesticide, demonstrating once again the influence of the pesticide application period and rainfall in the detection of these molecules.

In relation to groundwater, the detection frequency of pesticides in the studied points was low, highlighting only the detection of thiodicarb and tebutiuron.

In conclusion, this study, one of the pioneers in the comprehensive research of pesticides in samples of surface water, groundwater and sediment in the State of São Paulo, brings significant contributions to the diagnosis of these compounds in our water resources. Also, contributes to improve the strategies for the monitoring of pesticides in the water quality network regarding the frequency and timing of monitoring, prioritizing areas to be studied, choosing the best analytical instrumentation, among others. The information gathered in this study may better support river basin plans and actions focused on environmental and sanitary surveillance, minimizing risks to human health and the environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectros de massa dos 21 agrotóxicos analisados por LC-MS/MS	45
Figura 2. Linearidade dos compostos analisados por LC-MS/MS.....	51
Figura 3. Frequência de detecção dos 41 agrotóxicos estudados nos 21 pontos de água superficial no período de setembro de 2015 a agosto de 2016 (n= 4829 análises)	65
Figura 4. Agrotóxicos detectados nos 21 pontos de água superficial do estado de São Paulo no período de setembro/2015 a agosto/2016.....	66
Figura 5. Concentrações dos agrotóxicos analisados em 21 pontos de coleta de água superficial do estado de São Paulo. Setembro 2015 a Agosto de 2016.....	68
Figura 6. Sazonalidade da ocorrência de herbicidas nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016.	69
Figura 7. Sazonalidade da ocorrência de inseticidas nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016.	69
Figura 8. Sazonalidade da ocorrência de fungicidas nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016.	70
Figura 9. Sazonalidade da ocorrência de agrotóxicos nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016	70
Figura 10. Frequência da detecção e quantificação de agrotóxicos em 7 pontos de água superficial em 5 campanhas compreendidas no período de setembro a dezembro de 2015.	72
Figura 11. Frequência de detecção e quantificação de agrotóxicos nas 5 campanhas intensificadas em pontos de água superficial compreendidas no período de setembro a dezembro de 2015.	73
Figura 12. Contribuição das variáveis na Análise Fatorial para Dados Mistos (FAMD) – Amostragem Bimestral.....	74
Figura 13. Contribuição das amostras nos Fatores Mistos (FAMD) – Amostras Bimestrais	75
Figura 14. Zonas de confiança para o efeito dos meses – modelo FAMD	76
Figura 15. Contribuição das variáveis na primeira (A) e segunda (B) componente principal	78
Figura 16. Contribuição das variáveis na Análise Fatorial para Dados Mistos – Amostragem Intensificada	79
Figura 17. Contribuição das variáveis na primeira (A) e segunda (B) componente principal – Amostras Quinzenais	80

Figura 18. Contribuição das variáveis nas sete componentes principais - Quinzenal.....	81
Figura 19. Contribuição das variáveis nas sete componentes principais - Bimestral.....	82
Figura 20. Correlação entre frequência de agrotóxicos e área agrícola.....	83
Figura 21. Concentrações dos agrotóxicos mais frequentemente quantificados no estudo..	83
Figura 22. Distribuição dos seis agrotóxicos mais detectados por ponto de coleta, São Paulo, 2015-2016.....	84
Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016.	90
Figura 24. Ocorrência de agrotóxicos em 7 pontos de amostragem de sedimento de recursos hídricos do estado de São Paulo nos meses de novembro de 2015 (1ª Campanha) e maio de 2016 (2ª Campanha).	104
Figura 25. Contribuição das variáveis na análise fatorial para dados mistos (FAMD) – Água Subterrânea.....	106
Figura 26. Contribuição das amostras individuais nos fatores mistos – Água Subterrânea	107
Figura 27. Distribuição das variáveis quantitativas nas componentes principais – Água Subterrânea.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas estimadas de alguns dos compostos analisados neste estudo.	32
Tabela 2. Localização dos pontos de coleta de água superficial selecionados para a pesquisa de agrotóxicos.....	36
Tabela 3. Localização dos pontos de coleta de sedimento selecionados para a pesquisa de agrotóxicos	36
Tabela 4. Localização dos pontos de coleta de água subterrânea selecionados para a pesquisa de agrotóxicos	37
Tabela 5. Tempos de retenção, limites e incerteza para os compostos analisados por LC-MS/MS.	53
Tabela 6. Resumo dos resultados do PEP 266, lote P266-718	54
Tabela 7. Resumo dos resultados do PEP 266, lote P267-908	54
Tabela 8. Relação de agrotóxicos abaixo do limite de detecção nas amostras de água e sedimentos analisadas no período de setembro/2015 a agosto/2016.....	63
Tabela 9. Identificação dos pontos com comportamento anômalo	75
Tabela 10. Concentrações máximas encontradas de agrotóxicos e regulamentações nacionais e internacionais para proteção de vida aquática	77
Tabela 11. Concentrações Máximas de Agrotóxicos em água ($\mu\text{g/L}$) para consumo humano e Regulamentações Nacionais e Internacionais.....	89
Tabela 12. Dose de referência (DRf) ou ingestão diária aceitável (IDA) e critério calculado para os agrotóxicos detectados neste estudo. São Paulo. 2015-2016.....	101
Tabela 13. Ocorrência de agrotóxicos nos sedimentos dos 7 pontos de amostragem estudados.	103
Tabela 14. Ocorrência de agrotóxicos em água subterrânea	105

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM RECURSOS HÍDRICOS	19
1.2. PADRÕES DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS, SUBTERRÂNEAS E ÁGUA DE CONSUMO HUMANO	22
1.3. MÉTODOS DE ANÁLISE PARA DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS	23
2. OBJETIVOS.....	34
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
3. METODOLOGIA	35
3.1. AMOSTRAGEM.....	35
3.2. SELEÇÃO DA LISTA DE AGROTÓXICOS MONITORADOS	37
3.3. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	39
3.4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSA (LC-MS/MS).....	41
3.4.1. Instalação do equipamento e treinamento operacional	41
3.4.2. Implementação da Metodologia Analítica	43
3.4.3. Validação da Metodologia Analítica e Controle de Qualidade	49
3.5. OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS AUXILIARES UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DO PROJETO.....	55
3.5.1. Cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (GC-NPD) e com detector de captura de elétrons (GC-ECD)	55
3.5.2. Cromatografia líquida acoplado a espectrometria de massa (LC-MS/MS) - UNICAMP.....	58
3.5.3. Cromatografia Líquida de Ultra Performance acoplada ao Espectrômetro de Massa de Alta Resolução Tipo Quadrupolo (UPLC-ESI-Q-TOF) (EMBRAPA)	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. ÁGUAS SUPERFICIAIS	64
4.1.1. Amostragem Bimestral	64
4.1.2. Amostragem Intensificada.....	71

4.1.3. Inferências estatísticas.....	73
4.1.4. Correlação entre frequência de agrotóxicos e área agrícola.....	82
4.1.5. Avaliação do risco à saúde humana	88
5. SEDIMENTO	102
6. ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	105
7. CONCLUSÕES.....	109
8. RECOMENDAÇÕES	111
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXO 1. PADRÕES E CRITÉRIOS PARA AGROTÓXICOS EM ÁGUA E SEDIMENTO	125
ANEXO 2. SELEÇÃO DOS PONTOS DE COLETA	131
I. Critérios:.....	131
II. Geração das microbacias	132
III. Uso e cobertura da terra	133
ANEXO 3. SELEÇÃO DOS AGROTÓXICOS MONITORADOS	143
I. Substâncias que apresentam padrão de qualidade de água em legislação brasileira ...	144
II. Avaliação da toxicidade e caracterização do risco	145
III. Critério de exclusão: substâncias com $IP > 1,9$, mas que apresentam baixa toxicidade para humanos por via oral e baixa toxicidade para organismos aquáticos.	148
IV. Lista de substâncias a serem monitoradas	149

1. INTRODUÇÃO

A CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, desempenha um papel fundamental na complexa tarefa de realizar a gestão ambiental. O Relatório de Qualidade das Águas Interiores, publicado anualmente pela CETESB desde 1978, visa subsidiar ações de controle de poluição, os Comitês de Bacia e os setores competentes das administrações municipal, estadual e federal, nas ações de recuperação da qualidade das águas dos rios e reservatórios existentes no território paulista, além de fornecer também o suporte necessário para a tomada de decisões no âmbito da implementação das demais políticas públicas no estado de São Paulo. Dessa forma os avanços nos estudos e pesquisas na área de diagnóstico e a avaliação da qualidade ambiental, são primordiais para que a Companhia possa desempenhar de forma eficiente o seu papel na proteção do meio ambiente e saúde pública.

A contaminação dos recursos hídricos no estado de São Paulo por agrotóxicos tem sido uma preocupação crescente, considerando que no período entre 1990 e 2012 a produção da agricultura paulista aumentou 90,4%, com uma taxa de crescimento médio anual de 3,1% (AGÊNCIA FAPESP, 2016).

O setor agrícola paulista apresenta um diversificado quadro de lavouras comerciais, com uma característica peculiar de alta concentração de grandes lavouras. De acordo com os levantamentos realizados no Projeto FAPESP “Contribuições da FAPESP ao desenvolvimento da agricultura do estado de São Paulo”, coordenado pelo Professor Alexandre Chibebe Niconella, apenas 25 produtos responderam por 99,2% do valor da produção agrícola paulista, no triênio de 2010 a 2012, sendo que a cana de açúcar e a laranja foram responsáveis, respectivamente, por 59,3% e 12,6% do valor da produção (AGÊNCIA FAPESP, 2016).

A cana-de-açúcar ocupava quase a metade da área total cultivada (47,5%) no estado de São Paulo em 2001, com expansão da cultura principalmente sobre áreas de pastagem cultivada, milho e soja no Município de Orlândia, e substituição, em maior parte, de pastagem cultivada, laranja e milho no Município de Barretos. Além disso, os canaviais também

avanzaram sobre o chamado corredor citrícola paulista (desde Limeira até São José do Rio Preto) e em terras de pastagens na região de Araçatuba (OLIVETTE *et al.*, 2003).

A expansão canavieira e do Setor sucroenergético no estado de São Paulo, tem sido amplamente documentada nas duas últimas décadas (CAMARA & CALDERELLI, 2016; IBGE, 2017a, 2017b; INVESTE SÃO PAULO, 2018; TORQUATO *et al.*, 2015; UNICA, 2018). Em setembro de 2008 a Secretaria de Meio Ambiente (SMA-SP) em parceria com a Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo (SAA-SP) elaborou o Zoneamento Agroambiental para o Setor Sucroalcooleiro no estado de São Paulo, um importante instrumento de planejamento ambiental do estado com o objetivo de organizar a expansão e ocupação do solo pelas unidades agroindustriais, além de subsidiar a elaboração de políticas públicas. (SMA/SAA, 2008; SMA, 2009).

De acordo com a UNICA (2018), na safra de 2016/2017, o estado foi responsável por 56,2% da produção nacional de cana-de-açúcar (366 milhões de toneladas), e respectivamente 62,6% e 48,4% dos totais produzidos de açúcar e etanol no país. Maior produtor mundial de etanol de cana-de-açúcar, o estado de São Paulo em 2015 possuía uma área total cultivada com cana-de-açúcar de 5.728.285 hectares, aproximadamente um quarto da área do estado.

Em 26 anos, parte da região norte e o nordeste do estado de São Paulo viu dobrar a área cultivada com cana-de-açúcar, passando de 1 milhão para 2,2 milhões de hectares, enquanto áreas dedicadas à citricultura reduziram-se quase pela metade, de 488,6 mil para 281,2 mil hectares (EMBRAPA, 2015).

O cultivo da cana-de-açúcar está entre as culturas brasileiras que mais utilizam agrotóxicos, em quantidade de ingrediente ativo (SPADOTTO *et al.*, 2004). Dos 23 ingredientes ativos mais empregados na cultura da cana-de-açúcar no estado de São Paulo, cinco são classificados como extremamente tóxicos (2,4-D, dicloreto de paraquate, imazapir, picloram e sulfentrazona), quatro altamente tóxicos (imazapique, MSMA, tebutiuram e trifloxissulfurom-sódico), 12 medianamente tóxicos (acetocloro, ametrina, atrazina, clomazona, diurom, hexazinona, isoxaflutol, MCPA, metribuzim, pendimetalina, simazina e

trifluralina) e dois pouco tóxicos (glifosato e halossulfurom-metílico), conforme as Monografias da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2012).

São Paulo é o maior consumidor de agrotóxicos do Brasil. Entre 2009 e 2010, sua taxa de consumo disparou, passando de 6,98 kg/ha para 44,63 kg/ha, enquanto a área plantada se manteve na ordem de 8 milhões de hectares. Esse valor é bastante alto, sobretudo se comparado com as médias regional e nacional de, respectivamente, 33,43 e 15,84 kg/ha em 2010 (CGVAM, 2015).

Esse intenso uso de agrotóxicos pode comprometer a qualidade da água para os seus diversos usos, com preocupação mais específica para aquelas destinadas ao consumo humano. Calcula-se que somente 0,1% dos herbicidas aplicados atinjam o alvo específico enquanto os restantes 99,9% têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais, tais como solo e água (UETA; SHUHAMA; CERDEIRA, 2001).

1.1. OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM RECURSOS HÍDRICOS

Albuquerque et al. (2016) conduziram um levantamento sobre a ocorrência de resíduos de pesticidas em águas doces no Brasil, tendo como base registros das agências oficiais e publicações nacionais e internacionais em periódicos com seletiva política editorial. Foi constatado que estudos sobre a ocorrência de agrotóxicos em águas doces no Brasil são escassos e, concentrados em poucos locais de amostragem em 5 dos 27 estados do país. Os herbicidas (21) foram a maioria dos agrotóxicos investigados, seguidos pelos fungicidas (11), inseticidas (10) e reguladores de crescimento (1), dos quais, os inseticidas representam a classe de maior preocupação. A clomazona e o quincloraque foram os herbicidas mais comumente investigados e quantificados, o fipronil foi o inseticida mais frequentemente encontrado e o carbendazim foi o fungicida mais frequente.

Estudo conduzido na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, no período de março de 2002 a janeiro de 2004, em 10 sistemas de captação de água superficial e suas respectivas Estações de Tratamento de Água, demonstrou resíduos de agrotóxico (aldicarbe, atrazina, carbaril, carbofurano, simazina, trifluralina) em 29% (22/76) das

amostras de água bruta e 20% (15/76) das amostras de água tratada, sendo o carbofurano o agrotóxico detectado em maior frequência nessas amostras (15%: 23/152) (MARQUES et al., 2007) .

Pesquisa realizada no Rio Corumbataí e seus tributários no estado de São Paulo, no período de 2004 e 2005, detectou a presença dos herbicidas dos grupos químicos das triazinas (ametrina, atrazina e simazina), das triazinonas (hexazinona), das isoxazolidinonas (clomazona) e da glicina substituída (glifosato) nesses recursos hídricos (ARMAS *et al.*, 2007). A frequência de detecção e a concentração dos herbicidas foram maiores no início das chuvas intensas, sendo que o herbicida ametrina foi detectado em 96,97% das amostras (MONTEIRO, ARMAS E QUEIROZ, 2008).

Corbi et al. (2006) avaliaram o impacto dos agrotóxicos aplicados no cultivo de cana-de-açúcar em 11 córregos da região central do estado de São Paulo, pela investigação da presença de 16 organoclorados em sedimentos desses corpos d'água, em áreas com mata ciliar preservada, áreas de pastagem sem mata ciliar e área com plantio de cana-de-açúcar sem mata ciliar. Entre os organoclorados pesquisados destacam-se Aldrin, BHC, Endrin, DDT, Endossulfan I, Endossulfan II e Sulfato e, os autores ressaltam que os córregos situados em áreas adjacentes à atividade canavieira apresentaram as maiores ocorrências e maiores concentrações dos compostos analisados em seus sedimentos.

Montagner et al. (2014) monitoraram a ocorrência de resíduos de agrotóxicos de seis grupos químicos diferentes (triazoles, triazinas, estrobilurinas, organofosforados, fenil pirazoles, benzimidazoles) em amostras de água superficial (13 rios) e água tratada (9 ETAs) do estado de São Paulo, empregando método de extração em fase sólida (SPE) e análise por espectrometria de massa (LS/MS/MS), com nível de detecção na faixa de nanograma por litro. Os resultados demonstraram uma alta frequência de detecção dos compostos carbendazina (85%) e atrazina (46%) nas amostras de água bruta e de atrazina (50%) na água tratada, evidenciando o impacto desses agrotóxicos nos recursos hídricos.

A CETESB iniciou o monitoramento de agrotóxicos na sua rede de qualidade em 2002, com o objetivo de avaliar a ocorrência de inseticidas organoclorados nos sedimentos dos principais corpos d'água do estado de São Paulo, com uma frequência anual. Em 2010 esse monitoramento foi expandido para as águas superficiais e subterrâneas, estando direcionado para a investigação de herbicidas e inseticidas (principalmente do grupo das triazinas, carbamatos e organofosforados), com frequência variando entre bimestral a semestral, em bacias do estado de São Paulo com histórico de uso agrícola do solo. Importante destacar que esse monitoramento também objetivou avaliar a conformidade com os padrões de qualidade estabelecidos pelas Resoluções CONAMA nº 357/2005 para corpos de água e com os padrões de potabilidade estabelecidos pelas portarias do Ministério da Saúde vigentes à época (Portaria MS nº 518/2004 e nº 2914/2011). Para os sedimentos, os padrões de referência adotados foram aqueles estabelecidos pelo Conselho de Ministros do Meio Ambiente do Canadá (CCME - Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html?chems=all&chapters=3&pdf=1>).

Os resultados obtidos desse monitoramento sistemático evidenciaram que a maioria dos agrotóxicos investigados, tanto na água superficial como na subterrânea, não foram detectados. Na água superficial foi possível quantificar cinco substâncias, a saber: metalocloro, atrazina, malationa, demeton-o e ametrina, com frequência inferior a 5% do total de amostras coletadas. Na água subterrânea, apenas o clorpirifós e a trifluralina foram detectados, também com frequência inferior a 5% do total de amostras coletadas. Nos sedimentos, por outro lado, a maioria dos agrotóxicos organoclorados pode ser quantificada, destacando-se o DDE, HCB e DDD, com frequência de quantificação superior a 10% do total de amostras coletadas, e o DDT, o lindano, o metoxicloro e o beta-HCH com frequência de quantificação menor, entre 2 e 3%. (<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>)

Embora o planejamento da amostragem das águas superficiais e subterrâneas na rede de qualidade da CETESB tenha levado em consideração a seleção de pontos em bacias representativas de uso agrícola do solo, a baixa frequência de quantificação de agrotóxicos nas amostras foi possivelmente influenciada pelos seguintes fatores: i) o calendário fixo das

coletas, não necessariamente relacionado aos eventos de chuva e ao período de aplicação dos agrotóxicos, ii) aos maiores intervalos entre as coletas e, iii) à baixa representatividade de culturas agrícolas no entorno da bacia do ponto selecionado, e a aplicação correta dos agrotóxicos pelos agricultores minimizando a contaminação desses recursos hídricos. Esses dados demonstraram a necessidade de aprimorar a metodologia do monitoramento dos agrotóxicos conduzido pela CETESB, considerando os aspectos mencionados acima, justificando, portanto, a execução do presente estudo.

1.2. PADRÕES DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS, SUBTERRÂNEAS E ÁGUA DE CONSUMO HUMANO

Em termos legais, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 09/2017 (BRASIL, 2017), antiga Portaria MS nº 2.914/2011, estabelece padrões de potabilidade para água de consumo humano e a Resolução CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2008) estabelece valores máximos permitidos, segundo usos da água subterrânea, e ambos contemplam alguns agrotóxicos. A Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005) também estabelece limites máximos desses contaminantes para as diversas classes de águas superficiais, bem como a Resolução CONAMA Nº 454/2012 que "Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional". As tabelas apresentadas no Anexo 1 mostram os agrotóxicos controlados nessas resoluções e os valores máximos permitidos.

Apesar de o Brasil ser um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, a legislação brasileira de potabilidade da água contempla um número reduzido de agrotóxicos quando comparada à legislação australiana, por exemplo. A variedade de agrotóxicos aplicados no Brasil e a característica regional da agricultura brasileira não são consideradas quando do estabelecimento dos padrões de qualidade da água, tanto para o consumo humano quanto para os outros usos da água (dessedentação de animais, irrigação e recreação), ou mesmo a proteção de ambientes aquáticos.

1.3. MÉTODOS DE ANÁLISE PARA DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

A caracterização da qualidade das águas quanto à presença de compostos orgânicos e nesse caso especificamente de agrotóxicos é um desafio, pois requer o desenvolvimento tecnológico para detectar concentrações extremamente baixas no meio ambiente e/ou atingir os limites de quantificação requeridos pelas legislações acima mencionadas, o que envolve não somente técnicos especializados, mas também equipamentos sofisticados para detecção de compostos orgânicos. A grande variedade de propriedades químicas dos agrotóxicos e de interferentes presentes no meio ambiente normalmente requer mais de uma etapa de preparação da amostra utilizando diferentes técnicas de extração, purificação e concentração do extrato antes da análise instrumental (CALDAS *et al.*, 2011; PERES *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2011).

A etapa de preparação das amostras consiste em isolar e concentrar os compostos de interesse, livrando-os dos interferentes presentes na matriz e permitindo alcançar os limites de quantificação exigidos. Todas as técnicas envolvem um ou mais estados de equilíbrio que exploram as diferenças físico-químicas entre os componentes da mistura. Volatilidade, solubilidade, polaridade e tamanho da molécula são alguns dos aspectos mais explorados. Além do mecanismo de equilíbrio, as condições experimentais (temperatura, número de extrações, aditivos, etc.) influenciam em grande parte a eficiência da extração (FIFIELD *et al.*, 2000; LAITINEN, *et al.*, 1975).

Os métodos tradicionais de preparo de amostras, tais como a extração líquido-líquido (LLE – Liquid extraction) para amostras aquosas e as extrações empregando extrator *Soxhlet* (LSE – Liquid solid extraction), micro-ondas e ultrassom para amostras sólidas, são bem fundamentadas e documentadas (CALDAS, 2011; CAPPELINI, 2008; ROCHA, 2011; SANCHO *et al.*, 2004; SILVA, 2009; SOUZA, 2006). São técnicas normalizadas (US EPA, 2007), sendo aplicáveis para uma grande variedade de compostos, de fácil implementação e de custo inicial relativamente baixo. Porém são métodos que requerem grandes volumes de solventes orgânicos, o que gera elevadas quantidades de resíduos, além de serem trabalhosos

e de difícil automação. Neste sentido, novas técnicas com menor consumo de solventes e tempo vêm sendo desenvolvidas e aplicadas para extração de agrotóxicos em amostras aquosas e sólidas, a exemplo da extração em fase sólida (SPE) e a micro extração em fase sólida (SPME). Estas são técnicas de alta seletividade, mas que possuem a desvantagem de serem restritas a amostras “limpas”, além de apresentar um alto custo. Também podemos citar a extração em fluido supercrítico (SFE) que dispensa o uso de solventes e a extração acelerada por solvente (ASE), ambas para amostras sólidas. Estas são técnicas relativamente novas que ainda precisam ter sua robustez comprovada (DEMOLINER, 2008; JIN et al., 2010; RODRIGUES et al., 2011; MARTINS, 2010).

O Quadro 1 resume as vantagens, desvantagens e aplicações de algumas das principais técnicas de preparo de amostras líquidas e sólidas.

Para o presente estudo pretendeu-se avaliar a empregabilidade dos métodos de extração tradicionais como a extração líquido-líquido para amostras de águas superficiais e subterrâneas e micro-ondas para amostras sólidas. Em estudos futuros, após a validação dos métodos e implementação do processo analítico, pretende-se avaliar a possibilidade de uso dos métodos de extração em fase sólida (SPE, SPME), a microextração líquido-líquido para as amostras líquidas e métodos de extração assistida por ultrassom, extração em fluido supercrítico e extração acelerada com solvente para amostras de sedimento.

Após a etapa de extração, caso o nível de interferentes co-extraídos interferissem na identificação e/ou na quantificação dos analitos de interesse, foram empregados processos de purificação (*clean-up*). Neste estudo, foram utilizadas técnicas tradicionais de limpeza de extrato como a cromatografia de permeação em gel (GPC), cartuchos de sílica e florisil (US EPA, 1996).

Quadro 1: Principais técnicas de preparação de amostras para análise de agrotóxicos em matrizes líquidas e sólidas

Técnica	Modo de Operação	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
LLE (matriz líquida)	Solubilidade relativa do analito em 2 solventes idealmente imiscíveis	Exaustiva	Grandes volumes de solventes orgânicos	Desidratar álcoois com benzeno Agrotóxicos em água Purificação de minérios radioativos Refino de óleo comestível (resíduos de solventes em alimentos)
		Equilíbrio	Custo e tempo elevados (compra e descarte de solvente)	
		Custo inicial baixo	Difícil automação	
		Ampla variedade de compostos	Baixa repetibilidade/reprodutibilidade	
		Fácil implementação	Várias etapas envolvendo o analito (erros)	
			Formação de emulsões	
			Necessita da etapa de evaporação	
LSE (Soxlet), Microondas e Ultrassom (matriz sólida)	Extração de uma matriz sólida por um líquido	Exaustiva	Solubilidade do analito no solvente é baixa causando um refluxo longo	Indústrias químicas Obtenção do óleo de soja (hexano) Extração da cafeína do café, colesterol e ácidos graxos livres
		Pode ser automatizada		
	Dessorção líquida (LC)	Custo inicial baixo	Consumo de grande volume de solvente	
		Ampla variedade de compostos	Necessita da etapa de evaporação	
			Baixa seletividade	

Técnica	Modo de Operação	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
SPE-cartuchos (matriz líquida) Adsorção, Partição, Troca Iônica e Exclusão por tamanho	Extração em uma matriz líquida por uma fase sólida	Alta seletividade, eficiência e recuperação	Custo do cartucho elevado	Compostos nitrogenados
		Exaustiva		Fármacos, ác. graxos, hidrocarbonetos (octadecil) apolares
	Enriquecimento (analitos em baixas concentrações na matriz)	Não-Equilíbrio		Aminas, álcoois benzílicos e fenóis (ciano) polares
		Dispensa evaporação		Herbicidas, inseticidas e terpenos polares
	Isolar analito	Extrato mais puro e concentrado	Variação das fases estacionárias quimicamente ligadas de acordo com fabricantes	Pesticidas, PAH's e PCB's (octil) moderadamente polares
		Evita formação de emulsões		Proteína e peptídeo (diol) polares
	Isolar interferente	Alta reprodutibilidade		Águas industriais com Ca e Mg
		Menor quantidade de solventes tóxicos ou inflamáveis		Resíduos de agrotóxicos em alimentos
	Partição entre o analito da matriz e um adsorvente sólido.	Método rápido (muitas amostras simultaneamente)	Específica para amostras limpas (filtração)	
		Diminui uso de vidrarias, solvente, reagentes e trabalho manual		
		Pode ser automatizada e miniaturizada		

Técnica	Modo de Operação	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
SPE-discos (matriz líquida)	Similar SPE	Evita a formação de canais preferenciais	Específica para amostras limpas (filtração)	Urina ou fluidos biológicos
		Maior repe/reprodutibilidade		
		Menor volume de amostra e de solvente (mais econômico)	Maior consumo de solvente	
		Menor tempo de processamento (maior área e menor espessura)		
		Maior velocidade do que cartucho para amostras de grandes volumes	Solução: miniaturizar	
		Pode ser automatizada		
Dispersão da matriz em fase sólida	Homogenização, quebra (abrasivo), trituração, facilitadores.	Os poros e o tamanhos das partículas não influenciam	-	Análise em multi-resíduos
		Baixo custo de análise (baixo gasto de solvente)		QuEChERS (agrotóxicos em alimentos)
MSPD	SPE para matriz complexa sólida	Simple, alta qualidade, número mínimo de etapas (Q)		Amostras complexas
QuEChERS		Poucos reagentes e vidrarias (Q)		
(matriz sólida e complexa)				

Técnica	Modo de Operação	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
PME (matriz líquida)	Analitos em baixas concentrações em matrizes líquidas	Não-exaustiva	Fácil saturação dos poros	Micropoluentes em água
		Equilíbrio	Baixa sensibilidade	
	Dessorção térmica (GC) Dessorção líquida (LC)	Menor tempo (1 etapa)	Muitos parâmetros para serem otimizados	Aromas e flavorizantes em frutas
		Alta repe/reprodutibilidade		
	PDMS apolar	Não utiliza solvente (método limpo)	Fase estacionária, temperatura, tempo, força iônica, pH	Medicamentos em urina
	PA poliacrilato polar	Pode ser automatizada		
		Fibra é reutilizável	Velocidade de agitação	Forense
SFE (CO₂) (matriz sólida)	Analito em fase sólida ou semi-sólida	Exaustiva	Custo inicial alto	Óleos vegetais
		Não utiliza solventes		
	Analitos apolares	Mais rápida e seletiva e menor número de etapas que Soxlet		PAH's
	Pode adicionar solventes polares	Pode ser automatizada com interfaciamento fácil		Agrotóxicos em alimentos (mel)
	Fluido super crítico tem as melhores características do líquido (poder de solubilização) e do gás (poder de penetração)	CO ₂ limpo, eficiente e fácil de reciclar (não deixa resíduos)		Carbaril no tomate
		Menor exposição do analista a substâncias tóxicas		
				Extração de aromas

Técnica	Modo de Operação	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
SFE (CO₂) (matriz sólida) Cont.	CO ₂ condições críticas brandas	Menor número de etapas (análise rápida em matriz complexa)	Custo inicial alto	Óleos vegetais
	Alta volatilidade, pureza, não é inflamável, não é detectável na maioria dos detectores, baixa reatividade	Extração seletiva (acidez em azeite)		PAH's
		Extração de pesticidas do interior de frutas (SPE e Soxlet não extraem)		Agrotóxicos em alimentos (mel)
				Carbaril no tomate
				Remoção de cafeína do café e da nicotina do tabaco
				Extração de aromas
ASE (solvente pressurizado) (matriz sólida)	Analito em fase sólida ou semi-sólida	Solvente permanece líquido a alta pressão	Custo inicial alto	Agrotóxicos em solo
		Alta repetibilidade/reprodutibilidade	Tecnologia nova	
	Alta temperatura eleva a taxa de difusão e eleva a extração devido ao rompimento das interações	Alta temperatura acelera a difusão do solvente através da amostra aumentando a velocidade de extração	Robustez ainda não comprovada	Química forense
		Pode ser automatizada		
				PCB's, dioxinas, bezofuranos em amostras ambientais

Técnica	Modo de Operação	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
ASE (solvente pressurizado) (matriz sólida) Cont.	Extração de compostos orgânicos em matrizes sólidas	Menor quantidade de solvente que LLE, menor exposição do analista	Baixa seletividade na extração	Fármacos (comprimidos)
		Baixo custo de análise		Extração de óleos essenciais (terpenos, cetonas, álcoois e ésteres)
		Vários modos de extração	Etapa de evaporação	Extração do óleo soja

Legenda: **LLE:** Extração Líquido-Líquido (Liquid Liquid Extraction); **LSE:** Extração Líquido Sólida (Liquid Solid Extraction); **SPE:** Extração em Fase Sólida (Solid Phase Extraction); **MSPD:** Extração de Dispersão da Matriz em Fase Sólida (Matrix Solid-Phase Dispersion); **PME:** microextração (Phase microextraction); **SFE:** Extração com Fluido Supercrítico (Supercritical Fluid Extraction); **ASE:** Extração Acelerada por Solvente (Accelerated Solvent Extraction)

Fonte: FIFIELD et al., 2000; LAITINEN, et al., 1975; NOLLET et al., 2010; SNYDER et al., 2010.

A técnica de análise instrumental definida para este estudo foi a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de espectrometria de massas triplo quadrupolo (HPLC-MSMS). Embora a cromatografia gasosa seja tradicionalmente utilizada para a análise de resíduos de agrotóxicos, o uso da cromatografia líquida tem aumentado nos últimos anos dada sua capacidade de detecção de multicomponentes de características físico-químicas distintas em uma mesma injeção/análise com rapidez e boa sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade (NOLLET et al., 2010; SNYDER et al., 2010). De acordo com Alder (2006), em uma comparação entre GC-MS e LC-MSMS utilizando 500 pesticidas prioritários, somente os organoclorados obtiveram melhor performance por GC. Muitos dos novos agrotóxicos presentes no mercado são típicos candidatos a cromatografia líquida por causa de sua média a alta polaridade, resistência térmica e baixa volatilidade (*EPI SuiteTM*) (Tabela 1). Por exemplo, a resistência térmica dos carbamatos e ureias e a necessidade de derivatização dos fenoxiácidos clorados dificultam suas análises por cromatografia gasosa. Há muitos exemplos na literatura sobre a aplicação da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência para a análise de uma ampla gama de agrotóxicos em matrizes ambientais, biológicas e alimentícias (ALDER et al., 2006; ARMAS et al., 2007; CALDAS et al., 2011; CAPPELINI, 2008; DEMOLINER, 2008; JIN et al., 2010; MARTINS, 2010; NOLLET et al., 2010; SANCHO et al., 2004; SILVA, 2009; SOUZA, 2006). O sistema de detecção por espectrometria de massas possui uma grande vantagem sobre outros tipos de detectores pois é altamente específico, capaz de diferenciar substâncias marcadas isotopicamente, sendo muito utilizado como método de confirmação de outras técnicas e como ferramenta no processo de validação de métodos (CDER, 1994; RIBANI et al., 2004; SNYDER et al., 2010). Particularmente, o sistema triplo quadrupolo utiliza dois estágios de análise de massas, o que permite a diferenciação entre o analito e o sinal da matriz, bem como coeluentes, possibilitando a quantificação de substâncias em níveis de ppb a ppt, mesmo em matrizes complexas (NOLLET et al., 2010). Além disso, as técnicas de cromatografia líquida e espectrometria de massas possuem sólidas referências normalizadas para a análise de agrotóxicos (US EPA, 2014; STANDARD METHODS, 2011). Muito embora existam substâncias novas que ainda não estão presentes em métodos normalizados, um dos propósitos deste projeto foi adaptar e validar um método para a análise destas substâncias utilizando metodologias descritas nessas referências.

Tabela 1. Características físico-químicas estimadas de alguns dos compostos analisados neste estudo.

Composto	Sol. em água 20°C (mg/L)	Ponto de ebulição (°C)	Persistência (E+3 h)
2,4-D	677	329,2	1,20
Atrazina	34,7	313,0	2,46
Azoxistrobina	6,00	533,2	2,89
Carbaril	110	327,5	1,69
Carbendazim	29,0	404,7	1,74
Carbofurano	320	311,4	1,53
Carbossulfano	0,30	441,5	1,20
Ciproconazol	140	389,8	2,79
Clorpirifós	1,12	377,4	4,59
Deltametrina	0,002	490,9	2,85
Dimetoato	2,33E+4	360,8	0,646
Diurum	42,0	353,9	1,61
Fipronil	1,90	481,4	6,24
Fluasifope p-butílico	2,00	404,0	2,08
Imidacloprido	610	378,8	2,80
Tebuconazol	36,0	394,8	2,84
Tebutiurum	2,50E+3	394,2	1,43
Tiametoxam	2,86E+3	395,2	1,74

Fonte: *EPI SuiteTM*.

Atualmente a CETESB efetua o monitoramento de apenas parte da lista de agrotóxicos legislados, sendo de suma importância ampliar o número de substâncias monitoradas, incluindo os agrotóxicos não constantes nas legislações de qualidade de água mais utilizados na região, para avaliar o impacto da aplicação de agrotóxicos nos recursos hídricos do Estado, visando principalmente as áreas com atividades agrícolas mais intensas, onde há predomínio das plantações de cana-de-açúcar.

Pretendeu-se estudar a ocorrência em mananciais do estado de São Paulo dos principais agrotóxicos utilizados na cultura de cana e também as substâncias legisladas que

atualmente não se tem dados de monitoramento, e implementar metodologia de análise para esses compostos orgânicos. Os resultados obtidos no projeto fornecerão dados para os relatórios de situação da qualidade dos recursos hídricos dos Comitês de Bacias e subsidiarão os Planos de Gestão das Bacias Hidrográficas. Enfoque especial deverá ser dado aos mananciais de águas superficiais e subterrâneas, considerando a necessidade da proteção dos mesmos, uma vez que poderão ser utilizados para abastecimento público.

A investigação sobre a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas, assim como nos sedimentos, permitirá a adoção de medidas mitigadoras relativas à aplicação de agrotóxicos no Estado de São Paulo, envolvendo os segmentos do meio ambiente, agricultura e saúde, visando à proteção da saúde pública, bem como poderá subsidiar regulamentações futuras nesses diversos segmentos quanto ao controle desses contaminantes orgânicos.

2. OBJETIVOS

Investigar a ocorrência nas águas superficiais, subterrâneas e sedimentos, dos principais agrotóxicos empregados nas culturas agrícolas do estado de São Paulo e identificar os de maior impacto para subsidiar ações de proteção do meio ambiente e da saúde pública.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implantar e validar a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de espectrometria de massas triplo quadrupolo (HPLC-MSMS) para quantificar agrotóxicos em amostras de água e sedimento;
- Diagnosticar a ocorrência dos agrotóxicos mais empregados no estado em amostras de águas superficiais, subterrâneas e sedimentos;
- Divulgar de forma ampla os resultados obtidos no estudo para subsidiar as autoridades e segmentos competentes (meio ambiente, agricultura e saúde) quanto à gestão dos recursos hídricos e formulação de políticas públicas.

3. METODOLOGIA

3.1. AMOSTRAGEM

Os pontos de coleta de água superficial, subterrânea e sedimentos foram selecionados em conjunto com os técnicos dos Setores de Águas Interiores e de Águas Subterrâneas e do Solo da CETESB, e técnicos da EMBRAPA. Inicialmente, foi realizado pela EMBRAPA o levantamento das principais culturas em termos de área plantada no estado de São Paulo, os pontos de coleta foram estabelecidos nas bacias hidrográficas de maior ocupação com atividades agrícolas no estado de São Paulo, em áreas de afloramento dos aquíferos Guarani e Bauru, considerando-se também os resultados prévios dos Relatórios de Qualidade de Água da CETESB (Anexo 2). Todos os pontos selecionados fazem parte da Rede de Monitoramento de Águas Superficiais e Subterrâneas do estado de São Paulo e estão discriminados nas Tabelas 2, 3 e 4.

Para coleta de amostras de água foram utilizados frascos de vidro âmbar de 1 litro de boca estreita e, para coleta de amostra de sedimento, foram utilizados frascos de vidro âmbar de boca larga de 250mL (US EPA CHAPTER FOUR, 2014; STANDARD METHODS 1060, 2011). Os frascos foram previamente lavados e tratados conforme Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011). Quatro unidades de 1 litro cada de amostras de água e cerca de 100 a 200g de sedimentos foram coletadas no período de setembro de 2015 a agosto de 2016. A frequência de amostragem foi bimestral para as águas superficiais e semestral para água subterrânea e sedimento. No período de outubro a novembro, que corresponde à época de maior ocorrência de chuvas e de aplicação dos agrotóxicos, foram selecionados 7 pontos, em bacias com maior representatividade agrícola do uso do solo, para amostragens intensificadas quinzenais, a saber: BATA 02800, TBIR 03300, RICO 02600, RIPE 04250, RONC 02030, RONC 02400, SETA 04600. As amostras foram coletadas, preservadas e transportadas de acordo com a metodologia estabelecida no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011).

Tabela 2. Localização dos pontos de coleta de água superficial selecionados para a pesquisa de agrotóxicos

PONTO	CORPO D'ÁGUA	UGRHI	MUNICÍPIO	LATITUDE (S)	LONGITUDE (W)
RIPE 04250*	Ribeirão Preto	4	Ribeirão Preto	21 16 34	47 48 09
RIPE 04900	Ribeirão Preto	4	Ribeirão Preto	21 05 13	47 48 56
PARD 02600	Rio Pardo	4 e 12	Pontal	20 57 58	48 01 40
CRUM 02050	Rio Corumbataí	05	Analândia	22 07 45	47 40 05
MOGU 02450	Rio Mogi-Guaçu	9	Porto Ferreira	21 50 37	47 29 41
MOGU 02490	Rio Mogi-Guaçu	9	S. R. Passa Quatro	21 43 27	47 38 21
MOGU 02900	Rio Mogi-Guaçu	9	Pitangueiras	21 00 44	48 10 20
RICO 02600*	Córrego Rico	9	Jaboticabal	21 18 37	48 19 24
RONC 02030*	Rib. das Onças	9	Luís Antônio	21 31 58	47 41 17
RONC 02400*	Rib. das Onças	9	Luís Antônio	21 23 51	47 51 53
SETA 04600*	Rib. Sertãozinho	9	Sertãozinho	21 05 19	48 02 40
JCGU 03200	Rio Jacaré-Guaçu	13	Rib. Bonito	22 00 58	48 07 28
JCGU 03400	Rio Jacaré-Guaçu	13	Araraquara	21 51 57	48 16 42
JPEP 03500	Rio Jacaré-Pepira	13	Dourado	22 04 38	48 26 19
JPEP 03600	Rio Jacaré-Pepira	13	Bocaína	22 04 24	48 29 12
MONJ 04400	Rio Monjolinho	13	São Carlos	22 02 06	47 57 27
BATA 02800*	Rio Batalha	16	Reginópolis	21 53 14	49 14 05
SJDO 02500	R. S. J. Dourados	18	Gen. Salgado	20 30 31	50 31 08
AGUA 02010	Rio Aguapeí	20	Guarantã	21 55 17	49 40 32
TBIR 03300*	Rio Tibiriça	20	Marília	22 03 40	49 54 04
PEIX 02100	Rio do Peixe	21	Marília	22 18 16	50 03 00

*Pontos com amostragem intensificada em outubro e novembro.

Tabela 3. Localização dos pontos de coleta de sedimento selecionados para a pesquisa de agrotóxicos

PONTO	CORPO D'ÁGUA	UGRHI	MUNICÍPIO	LATITUDE S	LONGITUDE W
RIPE 04250	Ribeirão Preto	4	Ribeirão Preto	21 16 34	47 48 09
RICO 02600	Córrego Rico	9	Jaboticabal	21 18 37	48 19 24
RONC 02030	Rib. das Onças	9	Luís Antônio	21 31 58	47 41 17
RONC 02400	Rib. das Onças	9	Luís Antônio	21 23 51	47 51 53
SETA 04600	Rib. Sertãozinho	9	Sertãozinho	21 05 19	48 02 40
BATA 02800	Rio Batalha	16	Reginópolis	21 53 14	49 14 05
TBIR 03300	Rio Tibiriça	20	Marília	22 03 40	49 54 04

Tabela 4. Localização dos pontos de coleta de água subterrânea selecionados para a pesquisa de agrotóxicos

PONTO	AQUÍFERO	UGRHI	MUNICÍPIO	LATITUDE S	LONGITUDE W
GU5002Z	GUARANI	5	Analândia	22 07 57	47 41 21
GU5018Z	GUARANI	5	Santa Maria da Serra	22 32 20	48 10 56
GU5006Z	GUARANI	9	Descalvado	21 54 25	47 35 17
GU5019Z	GUARANI	9	Santa Rita do Passa Quatro	21 35 14	47 34 33
GU5005Z	GUARANI	13	Brotas	22 14 37,6	47 57 46,5
GU5017Z	GUARANI	13	Ribeirão Bonito	22 02 27	48 16 04
BA5028Z	BAURU	16	Reginópolis	21 56 29	49 13 53
BA0076P	BAURU	19	Murutinga do Sul	20 59 13	51 16 53
BA5027Z	BAURU	19	Ponta Linda	20 26 23	50 31 58
BA5013Z	BAURU	21	Marília – Faz. Sta. Emília	22 19 24	50 02 00
SG02331P	SERRA GERAL	8	Barretos	20 36 50	48 45 55

3.2. SELEÇÃO DA LISTA DE AGROTÓXICOS MONITORADOS

Para a seleção dos agrotóxicos prioritários a serem inseridos no Projeto foram consultados diferentes bancos de dados da EMBRAPA para identificar as moléculas de agrotóxicos mais utilizadas no estado de São Paulo e que possuísem registro de uso para as principais culturas. Com base no levantamento das moléculas mais utilizadas foram aplicados métodos de priorização que consideraram as características físico-químicas dos compostos, como a solubilidade em água, e também aspectos toxicológicos, tanto para a saúde humana quanto para a biota, conforme detalhado no Anexo 3. Como resultado, foi estabelecida a lista de agrotóxicos que consta no Quadro 2.

Quadro 2. Relação dos agrotóxicos selecionados para o monitoramento de águas superficiais, subterrâneas e sedimento no estado de São Paulo

Ingrediente Ativo	Justificativa
2.4-D (EDM)	Agrotóxicos com padrão de qualidade da água na Conama N° 357/2015 ou Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5, MS/2017. *No Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5 e Conama 357 há padrão de qualidade para metolacolor n° CAS 51218-45-2.
Atrazina (ELAQ/UNICAMP)	
Benomil + Carbendazim (EDM)	
Carbendazim (UNICAMP)	
Carbaril (EDM)	
Carbosulfano (EDM)	
Carbofurano (EDM/UNICAMP)	
Clorpirifós (ELAQ)	
Clorpirifós-oxon (ELAQ)	
Dimetoato (EDM)	
Diurom (ELAQ/UNICAMP)	
Glifosato (EMBRAPA)	
Malationa (ELAQ/UNICAMP)	
Mancozeb	
S-Metolacolor* (ELAQ)	
Tebuconazol (EDM/UNICAMP)	
Tiodicarbe (EDM)	
Triclorfom (EDM)	
Acefato (EDM)	Substância IP> 1,9
Ametrina (ELAQ/UNICAMP)	
Ciproconazol (EDM)	
Tiametoxam (EDM)	
Metomil (EDM)	
MSMA Metano-arseniato ácido monossódico	
Hexazinona (UNICAMP)	
Imidacloprido (EDM/UNICAMP)	
Tebutiurum (EDM/UNICAMP)	
Fipronil (EDM)	Substâncias com IP≤1,9, mas que estão entre os 15 agrotóxicos com maior toxicidade da lista de agrotóxicos utilizados em São Paulo.
Flusilfol-p-butilico (EDM)	
Deltametrina (EDM)	
Azoxistrobina (EDM/UNICAMP)	Substâncias com IP>1,9. Do ponto de vista de toxicidade para o ser humano esses agrotóxicos poderiam ser excluídos, pois apresentam as menores toxicidades. Mas, para a exclusão definitiva da lista de substâncias a serem monitoradas deve-se considerar a toxicidade para organismos aquáticos.
Imazapirique	
Clomazona (UNICAMP)	
IP: Índice de Prioridade (Anexo 3)	

Ressalta-se que os agrotóxicos Mancozeb, MSMA e Imazapique não foram alvo de monitoramento nesse projeto uma vez que não foi possível implementar os métodos de detecção para essas substâncias. Por outro lado, foram incluídos os herbicidas bentazona, molinato, pendimetalina, propanil e simazina, e os inseticidas organofosforados demeton o, demeton s, guthion, metamidofós, paration, parationa metílica, profenofós, terbufós, que já são monitorados em pontos selecionados da Rede Básica da CETESB.

3.3. PREPARO DAS AMOSTRAS

A extração das amostras líquidas foi realizada no prazo máximo de 7 dias após a coleta e das amostras sólidas em 14 dias após a coleta, enquanto as análises de ambas foram efetuadas em até 40 dias após a extração.

Para este estudo a extração das amostras líquidas foi realizada por extração líquido-líquido em funil de separação de acordo com o método USEPA 3510C (1996). Avaliou-se o efeito sobre a recuperação dos compostos de interesse das seguintes variáveis: (i) tipo de solvente; (ii) volume de solvente; (iii) número de extrações (ciclos); (iv) pH; (v) uso de aditivos (efeito *Salting out*).

Ao fim foram desenvolvidos dois procedimentos de extração que ficaram definidos como método de extração nº 1 (Quadro3) e método de extração nº 2 (Quadro 4).

Como controle de qualidade foi realizado mensalmente uma extração de branco fortificado e de amostra fortificada em duplicata. A separação dos compostos entre os métodos foi feita com base na recuperação dos brancos e amostras fortificadas e na precisão das duplicatas.

Quadro 3. Condições de extração do método N°1 e porcentagem de recuperação para o branco e amostra fortificados

Extração N° 1			
Solvente de extração: Diclorometano			
pH: <2	Porções: 60mL	N° de extrações: 3	Aditivo: Nenhum
Solvente de inversão: Metanol		Volume final: 1 mL	
Compostos abrangidos	Rec. Branco fortificado (%)	Rec. Amostra fortificada (%)	
2,4-D	61,0 +/- 28	108 +/- 29	
Bentazona	71,5 +/- 14	37,5 +/- 15	
Ciproconazol	60,7 +/- 7,6	38,5 +/- 4,5	
Deltametrina	30,0 +/- 12	25,5 +/- 5,0	
Fipronil	88,9 +/- 14	96,6 +/- 42	
Flusisofop p-butílico	68,9 +/- 2,3	42,7 +/- 14	
Imidacloprido	73,4 +/- 5,7	52,6 +/- 21	
Metomil	61,3 +/- 3,0	45,0 +/- 11	
Tebuconazol	86,8 +/- 19	35,9 +/- 22	
Tiametoxam	75,1 +/- 6,5	54,8 +/- 16	

Quadro 4. Condições de extração do método N°2 e porcentagem de recuperação para o branco e amostra fortificados

Extração N° 2			
Solvente de extração: Diclorometano			
pH: Conforme	Porções: 60mL	N° de extrações: 3	Aditivo: NaCl 2%
Solvente de inversão: Metanol		Volume final: 1 mL	
Compostos abrangidos	Rec. Branco fortificado (%)	Rec. Amostra fortificada (%)	
Azoxistrobina	77,9 +/- 10	72,7 +/- 9,9	
Carbaril	94,2 +/- 11	92,4 +/- 13	
Carbendazim	61,5 +/- 15	58,7 +/- 9,3	
Carbofurano	105 +/- 22	92,1 +/- 12	
Carbossulfano	91,2 +/- 9,5	75,8 +/- 12	
Dimetoato	93,7 +/- 15	82,5 +/- 12	
Diurum	94,2 +/- 17	85,9 +/- 10	
Tebutiurum	100 +/- 15	88,9 +/- 11	
Tiodicarbe	97,7 +/- 17	89,2 +/- 9,0	
Triclorfom	17,3 +/- 3,3	12,6 +/- 1	

Com relação aos compostos acefato e glifosato, por serem muito solúveis em água, suas recuperações na extração líquido-líquido foram abaixo de 5%. A hipótese de injeção direta não se mostrou promissora uma vez que os níveis mínimos de detecção destes foram de cerca de 1mg/L, o que, no caso do glifosato, está muito acima do limite de quantificação praticável (LQP) de 30µg/L (glifosato + AMPA), exigido pela legislação de água subterrânea (CONAMA 396/2008), assim como do padrão de qualidade para rios da classe 1 de 65 µg/L, exigido pela Resolução CONAMA 357/2005 (Anexo 1).

Decidiu-se incluir o composto bentazona no estudo, pois verificou-se um bom desempenho na recuperação da extração, além de uma grande capacidade analítica, com um limite de quantificação de 10 ng/L sendo que a exigência do CONAMA 396 de 2009 (Anexo 1) para águas subterrâneas define no mínimo 30 µg/L para este composto.

3.4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSA (LC-MS/MS)

3.4.1. Instalação do equipamento e treinamento operacional

A instalação do equipamento foi realizada durante o ano de 2014 com treinamento e início das atividades em dezembro do mesmo ano em um espaço já dedicado às análises cromatográficas (Foto 1).



Foto 1. Vista geral do equipamento LC-MS/MS instalado no Laboratório CETESB de Marília (EDM).

Como adequações foram incluídas linhas de gás (N_2 5.0 ECD) e rede elétrica exclusiva (Nobreak 10kva). O espaço já dispunha de refrigeração (Fotos 2 e 3).



Foto 2. Linhas de gases que alimentam o LC-MS/MS.



Foto 3. Rede elétrica modernizada e nobreak do LC-MS/MS

No laboratório de química, onde é realizada a etapa de extração das amostras foi instalado o sistema de secagem de solvente por rotaevaporação (Foto 4).



Foto 4. Rotavapor empregado na preparativa das amostras para análise dos agrotóxicos.

3.4.2. Implementação da Metodologia Analítica

A detecção dos agrotóxicos selecionados para esse estudo foi realizada pela técnica de cromatografia líquida com detector de espectrometria de massas (LC-MSMS) seguindo como referência o método USEPA 8321B (USEPA, 1998) e também diversas referências acadêmicas (BAUGROS, et al., 2008; CAPPELINI, 2008; CARVALHO et al., 2008; KUSTER et al., 2009; MARTINS, 2010, PAES, 2012). Todos os parâmetros de aquisição foram ajustados de forma a maximizar a resposta dos analitos de interesse. Contudo, dadas as características particulares de cada substância, foi necessária a criação de dois métodos de aquisição distintos para detecção de grupos diferentes de agrotóxicos (Quadro 5). Os espectros de massa de cada substância avaliada estão apresentados na Figura 1.

Quadro 5. Métodos de aquisição no LC-MS/MS para detecção de grupos diferentes de agrotóxicos

Coluna: Zorbax Eclipse Plus C18 RRHD 2,1x50mm 1,8µm									
Nome: Aquisicao_1grupo					Nome: Aquisicao_2grupo				
Compostos abrangidos:					Compostos abrangidos:				
Azoxistrobina		Fluasifope p-butílico			2,4-D				
Carbaril		Imidacloprido			Bentazona				
Carbendazim		Metomil			Ciproconazol				
Carbofurano		Tebuconazol			Fipronil				
Carbossulfano		Tebutiurum							
Deltametrina		Tiametoxam							
Dimetoato		Tiodicarbe							
Diuron		Triclorfom							
Amostrador					Amostrador				
Volume de injeção: 2µL (with needle wash)					Volume de injeção: 2µL (with needle wash)				
Draw Speed: 30µL/min					Draw Speed: 30µL/min				
Ejection Speed: 30µL/min					Ejection Speed: 30µL/min				
Draw position: 0,0mm					Draw position: 0,0mm				
Equilibration Time: 2s					Equilibration Time: 2s				
Sample flush out factor: 5					Sample flush out factor: 5				
Bomba Binária					Bomba Binária				
Temperatura da Coluna: 45°C					Temperatura da Coluna: 35°C				
Fluxo: 0,7mL/min					Fluxo: 0,5mL/min				
Solventes:					Solventes:				
A: H ₂ O + 0,5m mol NH ₄ Ac					A: H ₂ O + 0,5m mol NH ₄ Ac				
B: Metanol + 0,5m mol NH ₄ Ac					B: Metanol + 0,5m mol NH ₄ Ac				
Pressão média: 560 bar					Pressão média: 450 bar				
Post Time: 2min					Post Time: 2min				
Rampa:					Rampa:				
Time (min)	A%	B%	Fluxo		Time (min)	A%	B%	Fluxo	
0	80	20	0,7		0	80	20	0,5	
3,0	50	50	0,7		3,0	50	50	0,5	
3,5	10	90	0,7		3,5	10	90	0,5	
4,5	10	90	0,7		4,5	10	90	0,5	
Fonte de íons MS					Fonte de íons MS				
Gas temp: 230°C					Gas temp: 330°C				
Gas flow: 5L/min					Gas flow: 10L/min				
Nebulizer: 40psi					Nebulizer: 35psi				
Sheath Gas temp: 400°C					Sheath Gas temp: 400°C				
Sheath Gas flow: 9L/min					Sheath Gas flow: 12L/min				
Capillary: 2250V					Capillary: 2500V				
Nozzle: 2000V					Nozzle: 500V				

Figura 1. Espectros de massa dos 21 agrotóxicos analisados por LC-MS/MS

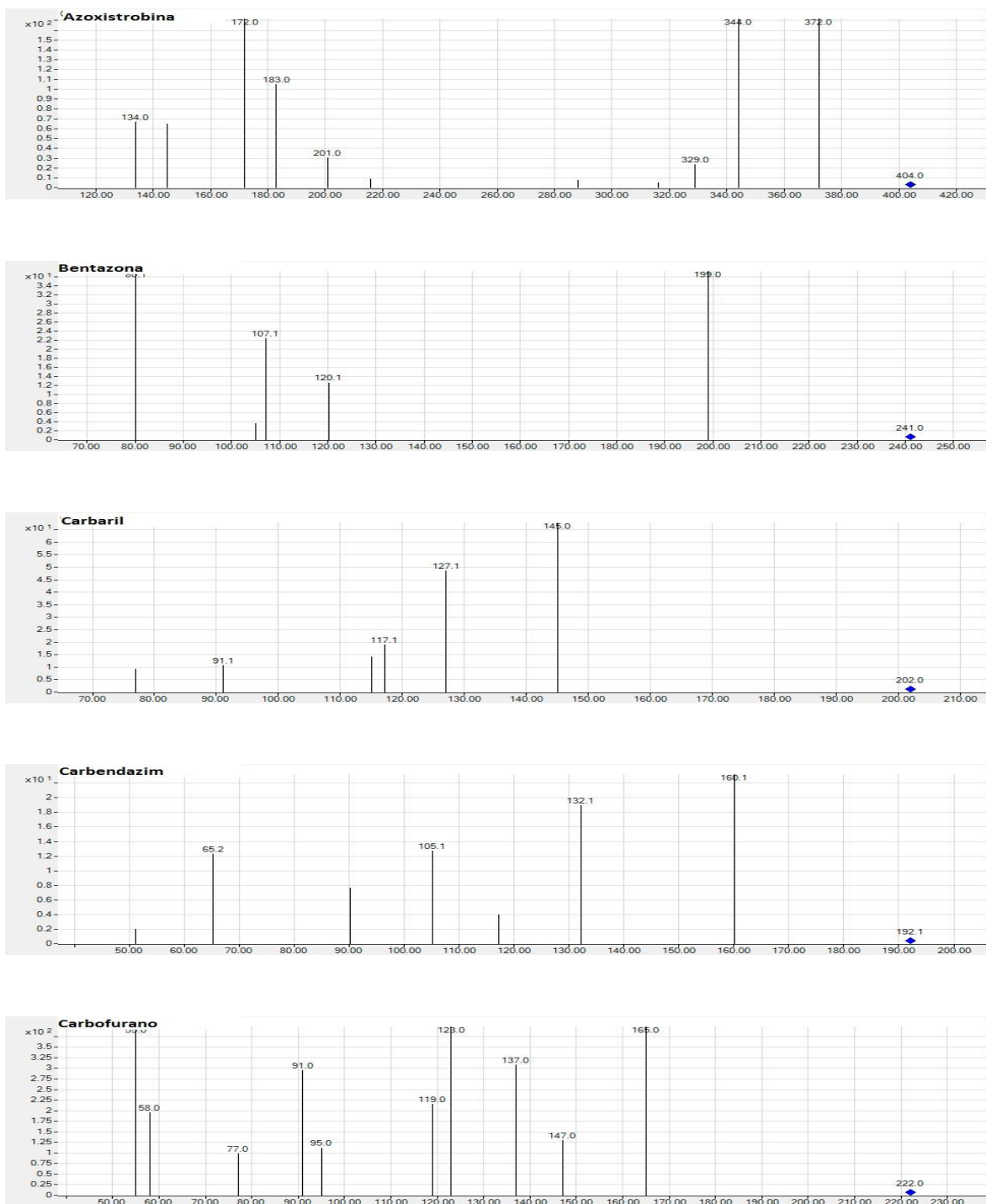


Figura 1. Espectros de massa dos 21 agrotóxicos analisados por LC-MS/MS (Continuação)

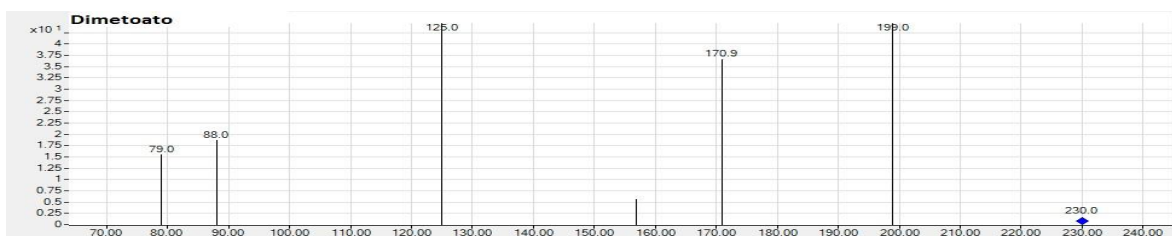


Figura 1. Espectros de massa dos 21 agrotóxicos analisados por LC-MS/MS (Continuação)

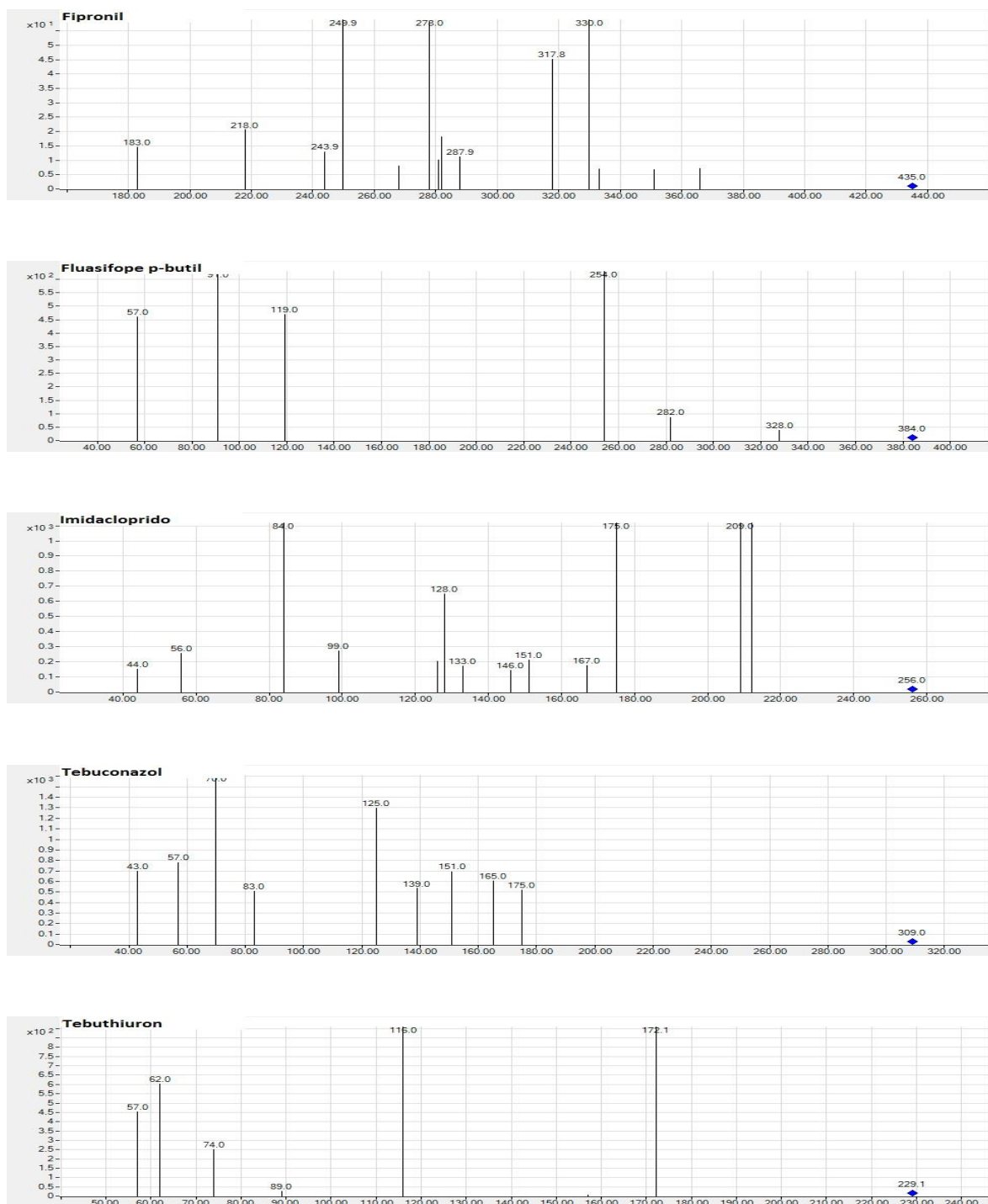
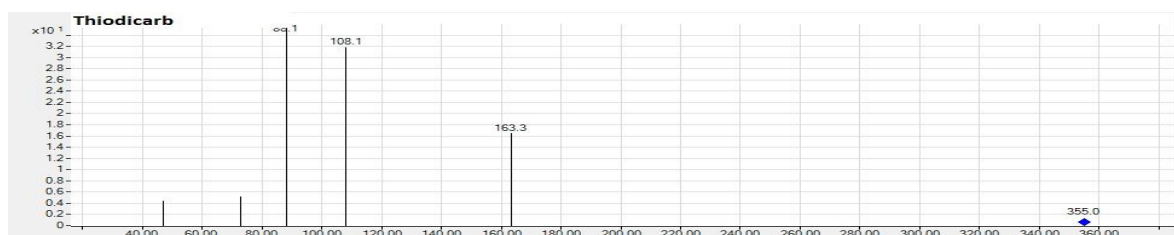
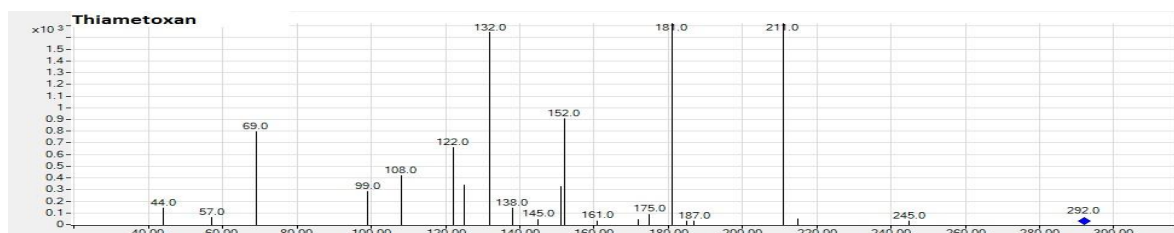


Figura 1. Espectros de massa dos 21 agrotóxicos analisados por LC-MS/MS (Continuação)



3.4.3. Validação da Metodologia Analítica e Controle de Qualidade

Uma vez que não havia um método de referência normalizado para todos os agrotóxicos analisados, os métodos desenvolvidos foram submetidos ao processo de validação (CDER, 1994; RIBANI et al., 2004; INMETRO, 2007; SNYDER et al, 2010). No processo de validação foram avaliados, para cada substância de interesse, a linearidade, os tempos de retenção, a recuperação da fortificação dos brancos e amostras, além da precisão intermediária (item 3.3), os limites de detecção e quantificação, a estimativa da incerteza de medição e a participação em ensaios de proficiência. Para os controles de qualidade analítica foram utilizados brancos de extração e brancos de análise, padrões de verificação da curva analítica, brancos fortificados, amostras fortificadas e duplicatas de amostras.

3.4.3.1. Linearidade

A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o método será usado. O valor de referência (padrão de qualidade ou de potabilidade da legislação, por exemplo) ou a concentração mais esperada da amostra (o que for menor) deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho.

As curvas analíticas possuem 10 pontos, com concentrações igualmente espaçadas que abrangem uma ordem de grandeza, onde podem ser usados no mínimo 7 níveis de concentração. As curvas analíticas definidas foram:

- 1 a 10µg/L com intervalos de 1 µg/L
Carbaril, carbofurano, fipronil, dimetoato, metomil, tiodicarbe.
- 10 a 100µg/L com intervalos de 10 µg/L
Azoxistrobina, bentazona, carbendazim, carbossulfano, ciproconazol, diurom, flusasifope p-butílico, imidacloprido, tebuconazol, tebutiurum, tiametoxam, triclorfom.
- 100 a 1.000µg/L com intervalos de 100 µg/L
2,4-D, deltametrina.

Os itens observados na avaliação da linearidade foram:

- a. Coeficiente de correlação linear maior ou igual a 0,99.
- b. Pontos inseridos na faixa linear através de uma relação do gráfico de regressão: para cada ponto dividiu-se o sinal por sua respectiva concentração fornecendo os fatores de calibração. Construiu-se um gráfico com estes valores no eixo y e as concentrações em escala logarítmica no eixo x com linhas para a média, 95% e 105% dos fatores de calibração (Figura 2).

Concluiu-se que o método possuía linearidade até onde os fatores de calibração interceptam as linhas de 95% ou 105%.

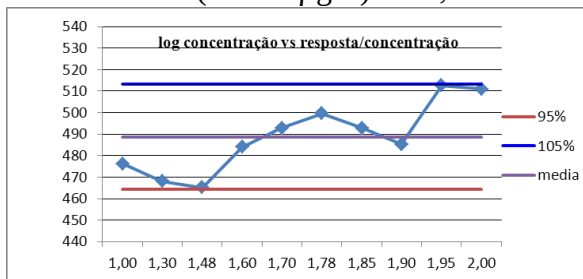
3.4.3.2. Tempos de retenção, limite de detecção, limite de quantificação e incerteza de medição

O tempo de retenção é determinado com base nos parâmetros do método cromatográfico e é usado como uma característica para qualificação do composto de interesse. Os valores dos limites de detecção e quantificação foram estimados a partir da curva analítica e sua confirmação foi feita a partir do desvio padrão da análise de 7 padrões na concentração de interesse.

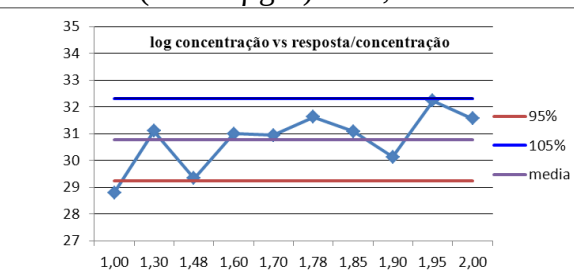
O cálculo da estimativa da incerteza de medição foi realizado com base no documento da EURACHEM (2012) e levou em consideração as contribuições do processo de preparo dos padrões da curva analítica, que inclui os padrões, equipamentos utilizados (micropipetas e balões) e habilidades técnicas (analista). O cálculo também levou em consideração o ajuste realizado no sistema de detecção (*Tune*), a curva analítica, as verificações intermediárias da curva analítica e a recuperação do branco fortificado no processo de extração. A Tabela 5 resume as informações obtidas no processo de validação do método.

Figura 2. Linearidade dos compostos analisados por LC-MS/MS.

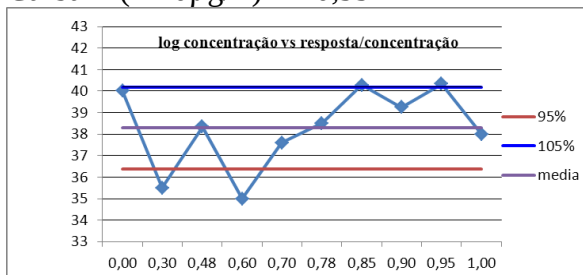
Azoxistrobina (10-100µg/L) $r = 0,998$



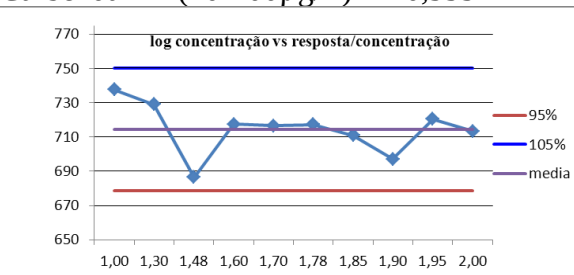
Bentazona (10-100µg/L) $r = 0,998$



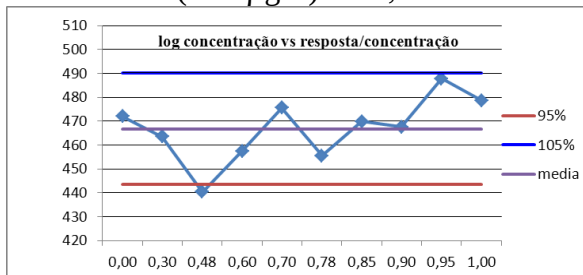
Carbaril (1-10µg/L) $r = 0,994$



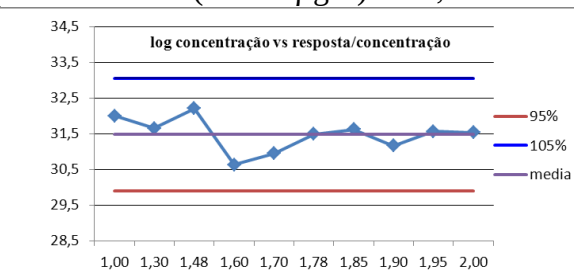
Carbendazim (10-100µg/L) $r = 0,999$



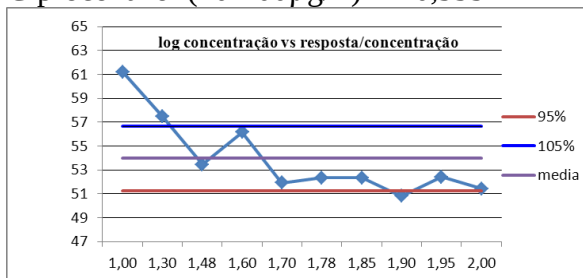
Carbofurano (1-10µg/L) $r = 0,998$



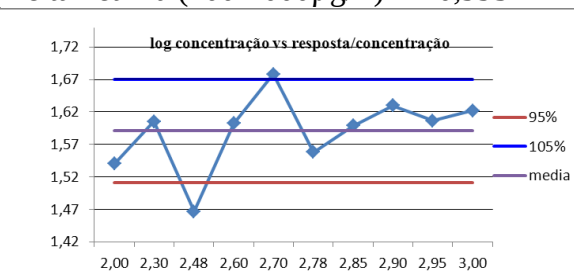
Carbossulfano (10-100µg/L) $r = 0,999$



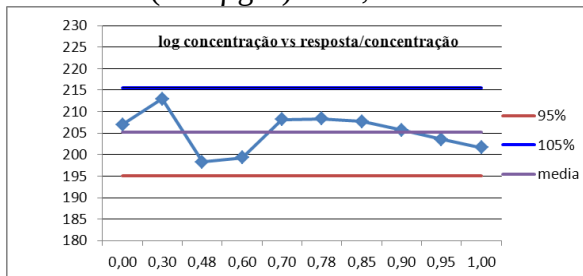
Ciproconazol (10-100µg/L) $r = 0,999$



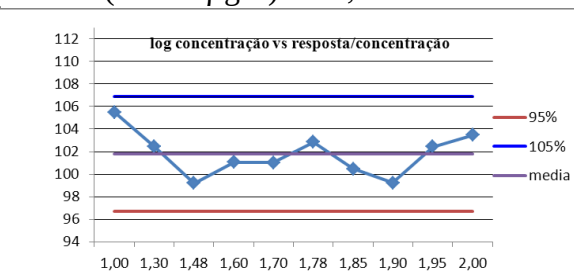
Deltametrina (100-1000µg/L) $r = 0,993$



Dimetoato (1-10µg/L) $r = 0,999$



Diuron (10-100µg/L) $r = 0,999$



Fipronil (1-10µg/L) $r = 0,997$

Flusifope p-butil (10-100µg/L) $r = 0,996$

Figura 2. Linearidade dos compostos analisados por LC-MS/MS (Continuação).

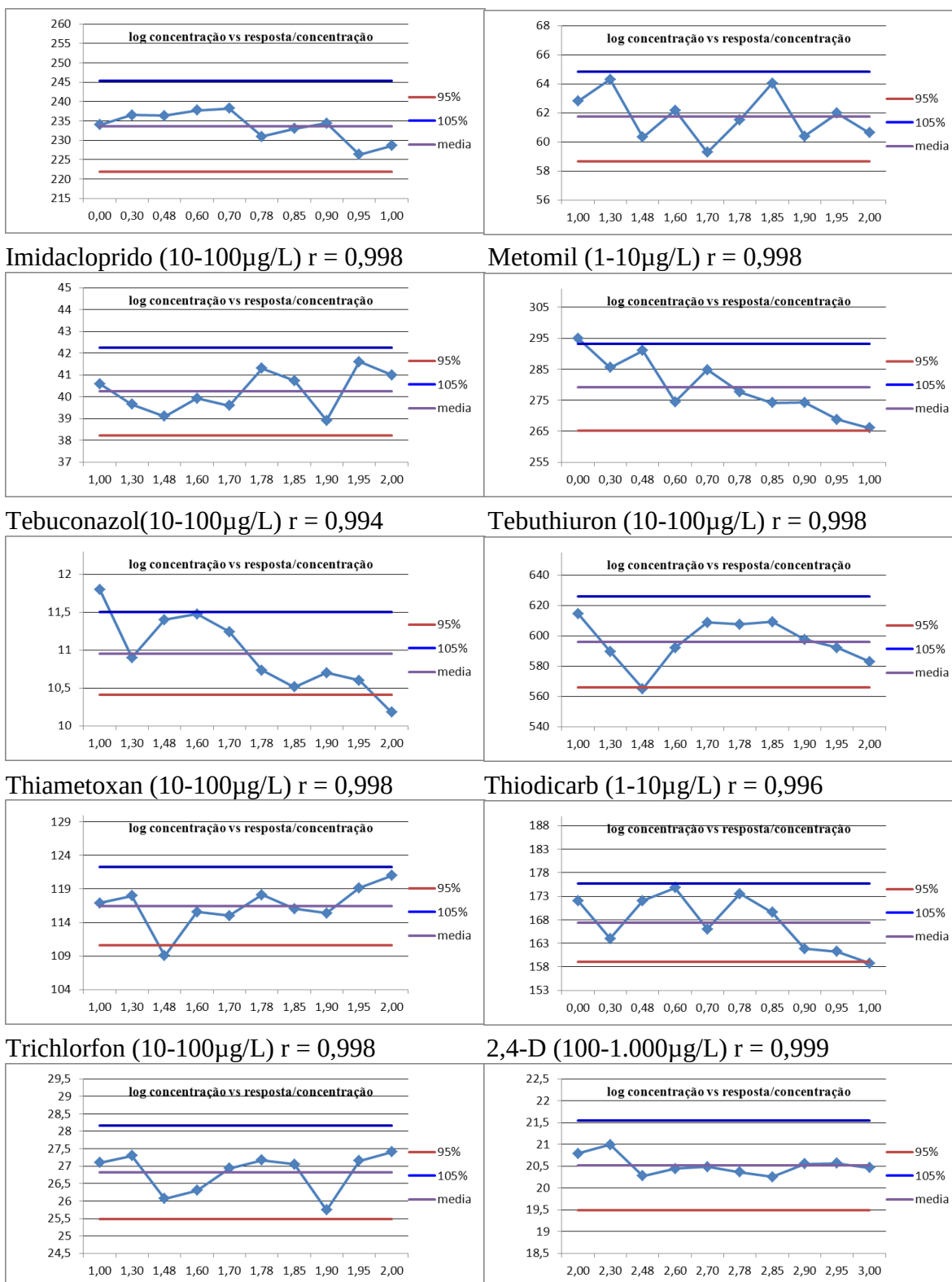


Tabela 5. Tempos de retenção, limites e incerteza para os compostos analisados por LC-MS/MS.

Composto	Tempo de retenção (min)	LD (ng/L)	LQ (ng/L)	Incerteza (+/- %)
2,4-D	2,47	15,0	100,0	17,8
Azoxistrobina	3,80	4,0	10,0	6,0
Bentazona	1,21	5,0	10,0	6,7
Carbaril	2,80	0,6	1,0	1,1
Carbendazim	1,46	2,5	10,0	3,9
Carbofurano	2,60	0,4	1,0	0,8
Carbossulfano	4,40	2,0	10,0	2,8
Ciproconazol	3,82	3,5	10,0	5,2
Deltametrina	4,10	40,0	100,0	30,0
Dimetoato	1,18	0,3	1,0	0,7
Diurom	3,36	3,0	10,0	4,7
Fipronil	3,85	0,3	1,0	0,7
Fluasifope p-butil	4,02	4,5	10,0	6,6
Imidacloprido	1,01	4,5	10,0	6,9
Metomil	0,61	0,3	1,0	0,7
Tebuconazol	3,90	5,0	10,0	8,0
Tebutiurum	2,75	4,0	10,0	5,6
Tiametoxam	0,70	4,0	10,0	5,9
Tiodicarbe	3,30	0,6	1,0	1,1
Triclorfom	1,18	4,5	10,0	6,7

3.4.3.3. Participação em ensaios de proficiência

Até o momento o laboratório participou dos seguintes ensaios de proficiência para análise de agrotóxicos (Tabelas 6 e 7):

i. Ensaio de proficiência rodada número 266, lote P266-718

Organizador: *ERA – A Waters Company*

Tabela 6. Resumo dos resultados do PEP 266, lote P266-718

Composto	Valor reportado	Valor certificado	Z Score	Avaliação
2,4-D	3,57µg/L	3,20µg/L	1,91	Satisfatório
Bentazona	10,0µg/L	9,27µg/L	1,71	Satisfatório

ii. Ensaio de proficiência rodada número, 266, lote P267-908

Organizador: *ERA – A Waters Company*

Tabela 7. Resumo dos resultados do PEP 266, lote P267-908

Composto	Valor reportado	Valor certificado	Z Score	Avaliação
Carbaril	91,8µg/L	80,0µg/L	1,26	Satisfatório
Metomil	69,4µg/L	73,1µg/L	0,28	Satisfatório

3.5. OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS AUXILIARES UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DO PROJETO

Além do desenvolvimento do método de análise de agrotóxicos por LC-MS/MS (item 3.4), foi empregada a técnica de cromatografia a gás com detectores de nitrogênio e fósforo (GC-NPD) e de captura de elétrons (GC-ECD), já utilizadas pelo Setor de Química Orgânica da CETESB, para complementar os ensaios de agrotóxicos por LC-MS/MS. Os agrotóxicos analisados por estas técnicas (Quadro 6), conforme já mencionado em 3.2, não necessariamente estavam indicadas na lista de prioritários, sendo possível a sua análise, decidiu-se pela inserção desses agrotóxicos no programa.

Alguns agrotóxicos também foram analisados pelo Laboratório de Química da UNICAMP (Quadro 7), empregando a técnica de cromatografia líquida acoplado ao espectrômetro de massas sequencial (LC-MS/MS) e extração em fase sólida (SPE). Ainda, o glifosato e o AMPA foram analisados pelo Laboratório de Química da EMBRAPA pela técnica de cromatografia líquida de ultra performance (UPLC) acoplado ao espectrômetro de massa de alta resolução tipo quadrupolo – tempo de voo (ESI-Q-TOF) por injeção direta.

3.5.1. Cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (GC-NPD) e com detector de captura de elétrons (GC-ECD)

Os agrotóxicos listados no Quadro 6 foram os analisados por GC-NPD, com exceção do metolaclopro que foi analisado por GC-ECD. Essas análises foram realizadas no Setor de Química Orgânica da CETESB.

Quadro 6. Relação dos agrotóxicos analisados por cromatografia a gás

Agrotóxico	Classe	Grupo Químico	Análise	LD ⁽¹⁾	LQ ⁽²⁾
				ng/L	
Ametrina	Herbicida	Triazina	GC-NPD	100	400
Atrazina	Herbicida	Triazina	GC-NPD	50	200
Simazina	Herbicida	Triazina	GC-NPD	30	100
Clorpirifós	Acaricida, formicida, Inseticida	Organofosforado	GC-NPD	2	40
Clorpirifós-oxon	Produto de degradação do clorpirifós		GC-NPD	6	40
Demetom-O	Inseticida e acaricida	Organofosforado	GC-NPD	20	40
Demetom-S	Inseticida e acaricida	Organofosforado	GC-NPD	20	40
Etil Paration	Inseticida e acaricida	Organofosforado	GC-NPD	2	40
Gution (azinfos metílico)	Inseticida	Organofosforado	GC-NPD	2	10
Malationa	Inseticida e acaricida	Organofosforado	GC-NPD	3	40
Paration	Inseticida e acaricida	Organofosforado	GC-NPD	1	40
Profenofós	Inseticida e acaricida	Organofosforado	GC-NPD	3	40
Terbufós	Inseticida e nematocida	Organofosforado	GC-NPD	3	40
Molinato	Herbicida	Tiocarbamato	GC-NPD	30	100
Pendimetalina	Herbicida	Dinitroanilina	GC-NPD	60	200
Propanil	Herbicida	Anilida	GC-NPD	150	800
Metamidofós	Inseticida, acaricida ⁽³⁾	Organofosforado	GC-NPD	40	400
Metolacoloro	Herbicida	Cloroacetanilida	GC-ECD	20	100

(1) LD: Limite de detecção; pode ser também produto de degradação e metabólito do Acefato (inseticida e acaricida organofosforado).

LQ – Limite de quantificação;

3.5.1.1. Preparo de amostras de água

As amostras de água superficial e subterrânea foram extraídas com diclorometano pela técnica de extração líquido-líquido, conforme método 3510C da US EPA (1996). Os extratos foram concentrados até 2mL e o solvente alterado para n-hexano.

3.5.1.2. Preparo de amostras de sedimento

As amostras de sedimento foram secas a temperatura ambiente, trituradas e peneiradas em peneira de 710 µm. O sedimento triturado (10g) foi extraído com n-hexano/acetona (1:1) no forno micro-ondas conforme método 3546 da US EPA.

Os extratos para análise de metolaclopro passaram por etapa de limpeza do extrato em sistema de permeação em gel (GPC), conforme método 3640A da US EPA (1994), e em seguida, limpeza em coluna de sílica gel, conforme método 3630C da US EPA (1996). Todos os extratos foram concentrados até 2mL e o solvente alterado para n-hexano.

3.5.1.3. Análise instrumental

Os extratos preparados conforme itens 3.5.1.1 e 3.5.1.2 foram analisados no cromatógrafo a gás com detector de nitrogênio e fósforo (GC-NPD) da marca *Agilent*, modelo 7890A equipado com uma coluna capilar DB-608 (30m x 0,25mm di x 0,25µm de espessura de filme) e outra coluna capilar DB-210 (30m x 0,25mm di x 0,25µm de espessura de filme) de confirmação. Os extratos também foram analisados no cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons (GC-ECD) da marca *Agilent*, modelo 7890A equipado com uma coluna capilar DB-5 (60m x 0,25mm di x 0,25µm de espessura de filme) e outra coluna capilar DB-1701 (60m x 0,25mm di x 0,25µm de espessura de filme) de confirmação.

Os inseticidas organofosforados e herbicidas triazinas foram analisados de acordo com o método 8141B da US EPA (2007). O metolaclopro foi analisado de acordo com o método 8081B da US EPA (2007).

3.5.2. Cromatografia líquida acoplado a espectrometria de massa (LC-MS/MS) - UNICAMP

Para a determinação dos agrotóxicos de interesse, em nanograma por litro (ngL^{-1}), no preparo da amostra, foi empregado o método de extração em fase sólida e, para a separação e quantificação dos compostos o método cromatografia líquida acoplada à um espectrômetro de massas sequencial (LC-MS/MS).

3.5.2.1. Preparo de amostra

Após a devida coleta e transporte, as amostras de água (500 mL) foram previamente filtradas em membranas de pré-fibra de vidro (GF/C Whatman). A extração foi realizada utilizando uma bomba peristáltica sob vazão constante de 7 mL min^{-1} e um cartucho de extração contendo 500 mg de fase (Oasis HLB, Waters). O condicionamento do cartucho, etapa essa responsável por ativar o sorvente, foi realizado utilizando-se 5 mL de metanol (MeOH), 5 mL de acetonitrila (ACN) e 5 mL de água ultrapura. Para a eluição foram utilizados 4 mL de MeOH e 4 mL de ACN. Após a eluição, cada eluato foi recolhido em tubo de ensaio com tampa. O volume de cada extrato foi reduzido sob fluxo brando de N_2 até secar completamente. Ao tubo de ensaio foram adicionados 500 μL de uma solução correspondente à composição inicial da fase móvel empregada na separação dos compostos por cromatografia líquida ($\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ 70:30 v/v). O tubo foi agitado vigorosamente em Vortex e por fim foi utilizado um filtro de seringa de nylon (0,22 μm) para transferir o analito a um vial de 2 mL de capacidade munido de tampa. Ao término da extração, a concentração dos analitos presentes no frasco de 2 mL foi 1000 vezes maior do que a concentração inicial presente na amostra.

3.5.2.2. Separação e quantificação

A separação e quantificação dos compostos alvo foi realizada por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS). Foi utilizado um cromatógrafo *Agilent* modelo 1200. A separação cromatográfica foi realizada com uma coluna *Zorbax SB-C18* (2,1x30 mm, tamanho de partícula de 3,5 μm) a 25°C. A fase móvel

foi constituída de água ultrapura (A) e MeOH (B), previamente filtrados em membranas com 0,2 mm de porosidade, contendo 5 mM de formiato de amônio, aditivo esse que favorece a formação de íons. A composição do gradiente, em função da concentração do solvente B, foi a seguinte: início com 30%, aumentando para 60% em 3 minutos, em seguida aumentou para 67% em 10 minutos e por fim retornou para 30% em 15 minutos. Entre cada corrida cromatográfica o sistema foi mantido à 30% de B por 5 minutos para condicionamento da coluna. A identificação e a quantificação dos compostos foram realizadas por espectrometria de massas em um equipamento *Agilent* com triplo quadrupolo (modelo 6410B). Os agrotóxicos foram ionizados em uma fonte de *electrospray* no modo positivo, e foi monitorado pelo modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*), de acordo com os parâmetros descritos no Quadro 7. As curvas analíticas foram construídas de acordo com a área obtida para cada composto em função de sua massa na coluna.

Quadro 7. Parâmetros da espectrometria de massas utilizados para quantificar os agrotóxicos de interesse.

Agrotóxico	Transição de Quantificação		Transição de Confirmação		Transição de Confirmação	
	IP→IF	EC (V)	IP→IF	EC (V)	IP→IF	EC (V)
Ametrina	228,2→186,1	15	228,2→158,1	20	228,2→138,1	20
Atrazina	216,2→174,1	15	216,2→103,9	15	-	-
2-Hidroxi-atrazina	198,2→156,2	15	198,2→114,1	20	198,2→86,1	20
Azoxistrobina	404,2→372,0	5	404,2→344,1	20	-	-
Carbendazim	192,1→160,1	20	192,1→132,1	30	192,1→105,1	35
Carbofurano	222,0→123,0	20	222,0→165,0	10	222,0→55,0	16
Clomazona	240,1→125,0	1	-	-	-	-
Diuron	233,0→72,1	20	233,0→46,0	16	235,0→72,1	20
Imidacloprido	256,0→175,1	15	256,0→208,9	10	-	-
Hexazinona	253,2→71,1	31	253,2→171,1	8	253,2→85,1	30
Malationa	331,0→285,0	1	331,0→99,0	15	-	-
Simazina	202,0→104,0	25	202,0→124,0	15	202,0→132,0	15
Tebuconazol	308,2→124,9	30	308,2→70,0	20	310,2→70,0	10
Tebutiuron	229,1→172,1	10	229,1→116,1	30	229,1→57,2	34

IP: Íon precursor; IF: Íon filho ou produto; EC: Energia de colisão

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) variaram de 1,0 a 2,5 µg/L e 4,6 a 6,5 µg/L, respectivamente, conforme relatado por ACAYABA (2017), valores esses similares aos obtidos pelo método de LC-MS/MS validado nesse estudo. Entretanto, esses valores são significativamente mais baixos do que o detectado para os agrotóxicos ametrina, atrazina, malationa e simazina também testados pela técnica de cromatografia gasosa pelo Laboratório de Química Orgânica da CETESB (Quadro 7).

3.5.3. Cromatografia Líquida de Ultra Performance acoplada ao Espectrômetro de Massa de Alta Resolução Tipo Quadrupolo (UPLC-ESI-Q-TOF) (EMBRAPA)

As análises de glifosato e AMPA foram realizadas pela EMBRAPA. As amostras de água foram analisadas por meio de injeção direta, sem qualquer etapa prévia de concentração. Alíquotas de 2,0 mL foram filtradas em filtros de seringa com membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF 0,22 µm, de diâmetro de poro) diretamente no *vial*. Adicionou-se 20 µL de uma solução aquosa de hidróxido de amônio (35 %) 5 % (v/v) e 10 µL foram injetados diretamente no cromatógrafo líquido de ultra performance (UPLC) acoplado ao espectrômetro de massas de alta resolução tipo Quadrupolo - Tempo de Vôo (ESI-Q-TOF) (*Synapt, Waters*). As análises foram realizadas em modo de ionização negativo, voltagem do capilar igual a 3 KV, cone de amostragem 20 V, cone de extração 5,0 V, temperatura da fonte 105°C e temperatura de dessolvatação igual a 400°C. A separação cromatográfica se deu em coluna BEH C18 1,7µm x 2,1x 50 mm (Waters), modo isocrático, fluxo de 0,150 mL min⁻¹ e fase móvel constituída de 70 (A): 30 (B) (v/v), de solução aquosa de hidróxido de amônio 0,1% (A) e metanol (B), durante 5 minutos. Para a determinação de glifosato e de seu metabólito, ácido aminometilfosfônico (AMPA), foram monitorados os íons $[M-H]^{-1}$ 168,0062 e $[M-H]^{-1}$ 110,007, respectivamente. A linearidade foi determinada pela análise em triplicata dos padrões analíticos compreendidos entre 10 e 750 µg/L, sendo o coeficiente de correlação linear obtido < 0,99 e limite de detecção de 10 µg/L.

É importante informar que os agrotóxicos azoxistrobina, carbendazina, carbofurano, diurom, imidacloprido, tebuconazol e tebutiuram foram analisados pelo Laboratório da CETESB de Marília e Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP, enquanto as

moléculas de ametrina, atrazina, malationa e simazina foram analisadas pelo Laboratório de Química Orgânica (Sede) da CETESB e Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP. Nesses casos foram sempre considerados os resultados mais restritivos. Os agrotóxicos 2-hidroxiatrazina, clomazona e hexanona foram avaliados apenas pelo Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP, assim como o glifosato e AMPA que foram determinados apenas pelo Laboratório da EMBRAPA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No período de setembro de 2015 a agosto de 2016 foram analisadas 123 amostras em 21 pontos de amostragem de água superficial, 22 amostras em 11 pontos de água subterrânea e 14 amostras em 7 pontos de sedimento. Nos meses de outubro a dezembro foram realizadas amostragens intensificadas (quinzenais) em águas superficiais, totalizando mais 21 amostras. Todas as amostras foram analisadas frente aos 41 agrotóxicos que constam na Quadro 8, além do glifosato.

Quadro 8. Relação dos agrotóxicos pesquisados nas amostras de águas superficiais, águas subterrâneas e sedimentos.

Herbicida	2,4 D	Inseticida	Carbaril
	Bentazona		Carbofurano
	Diuron		Carbossulfano
	Fluazifope-p-butílico		Deltametrina
	Tebutiuron		Dimetoato
	Ametrina		Fipronil
	Atrazina		Imidacloprido
	2-hidroxí-atrazina		Metomil
	Metolaclo		Tiodicarbe
	Molinato		Tiometoxam
	Pendimetalina		Triclorform
	Propanil		Clorpirifós
	Simazina		Clorpirifós-oxon
	Hexazinona		Demeton O
	Clomazona		Demeton S
Fungicida	Azoxistrobina		Guthion (Azinphos Metílico)
	Carbendazim		Malationa
	Ciproconazol		Metamidofós
	Tebuconazol		Paration
			Parationa Metílica
			Profenofós
			Terbufós

Dos 41 agrotóxicos pesquisados, 15 estiveram abaixo do limite de detecção, incluindo o glifosato, em todas as amostras de água e sedimento analisadas, conforme consta na Tabela 8.

Tabela 8. Relação de agrotóxicos abaixo do limite de detecção nas amostras de água e sedimentos analisadas no período de setembro/2015 a agosto/2016

AGROTÓXICO	LD (ng/L)	LQ (ng/L)	OBSERVAÇÃO (LABORATÓRIO)
HERBICIDAS			
Fluazifope-p-butilico	5	10	(EDM)
Glifosato	10 (µg/L)	70 (µg/L)	(EMBRAPA)
Molinato	30	100	(ELAQ)
Pendimetalina	60	200	(ELAQ)
Propanil	150	800	(ELAQ)
INSETICIDA			
Carbosulfano	5	10	Inseticida/Acaricida/ Nematicida (EDM)
Deltametrina	50	100	Inseticida/Formicida (EDM)
Triclorfom	0,5	1	Inseticida/Acaricida (EDM)
Demetom O	20	40	Inseticida/Acaricida (ELAQ)
Demetom S	20	40	Inseticida/Acaricida (ELAQ)
Metamidofós	40	400	Inseticida/Acaricida. Pode ser também produto de degradação do <i>acefato</i> (ELAQ)
Paration	2	40	Inseticida/Acaricida (ELAQ)
Parationa Metílica	1	40	Inseticida/Acaricida (ELAQ)
Profenofós	3	40	Inseticida/Acaricida (ELAQ)
Terbufós	3	40	Inseticida/Nematicida (ELAQ)

LD: Limite de detecção; LQ: Limite de Quantificação; EDM: Divisão de Laboratório de Marília; ELAQ: Setor de Química Orgânica.

A não detecção dos herbicidas molinato, pendimetalina, propanil, e dos inseticidas organofosforados demetom O, demetom S, metamidofós, paration, parationa metílica, profenofós e terbufós pode ser devido ao fato dessas substâncias não terem sido selecionadas como prioritárias na área de estudo. No entanto, esses ingredientes ativos foram incluídos na pesquisa por já fazerem parte da rotina de monitoramento de agrotóxicos da Rede de Monitoramento da CETESB. Outro fator que pode ter contribuído para a não detecção dos agrotóxicos acima são suas propriedades físico-químicas. Algumas destas moléculas, como os inseticidas do grupo químico dos organofosforados, apresentam persistência muito baixa no ambiente, com meia-vida variando de 3 – 12 dias (LEWIS et al., 2016), o que torna mais

difícil sua detecção, já que rapidamente sofrem processo de transformação após a aplicação no campo. Além disso, a técnica de detecção foi a cromatografia gasosa (GC-NPD) que também apresenta alguns limites de detecção e quantificação menos sensíveis que o método LC-MS/MS.

As substâncias deltametrina e fluazifope-butílico, também não foram detectadas no presente estudo. Apesar de estarem entre as substâncias mais tóxicas avaliadas, esses resultados corroboram com o fato de que os seus IPs (Índice de Prioridade) são baixos (0,6 e 0,7, respectivamente), indicando, portanto, baixa probabilidade de serem detectadas na água. Já o inseticida triclorfom teve seu uso proibido em 2010 (ANVISA, 2010).

A não detecção do glifosato nas amostras analisadas pode estar associada ao limite de quantificação (10 µg/L) do método muito acima do praticado para os demais agrotóxicos, que se encontra na faixa de ng/L, entretanto esse valor atende aos padrões da CONAMA 357/2005 e da Portaria de Água de Consumo Humano.

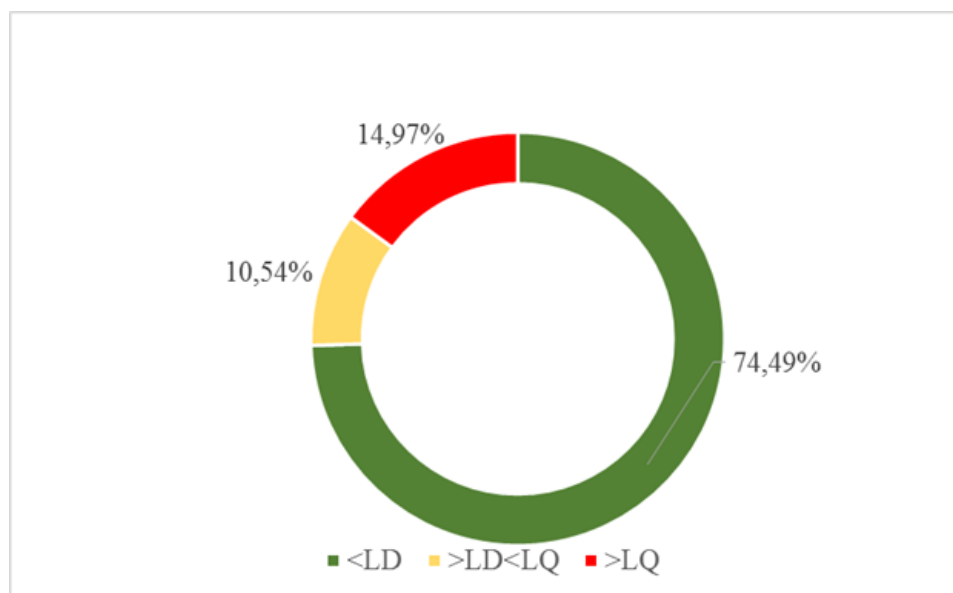
A seguir serão apresentados em tópicos específicos os resultados para os diferentes compartimentos estudados: águas superficiais, águas subterrâneas e sedimentos.

4.1. ÁGUAS SUPERFICIAIS

4.1.1. Amostragem Bimestral

Um total de 4829 análises foram realizadas nas 123 amostras dos 21 pontos de amostragem bimestral de água superficial, para os 41 agrotóxicos estudados, no período de setembro de 2015 a agosto de 2016. Em 3597 análises (74,49%) os resultados estiveram abaixo do limite de detecção para essas substâncias, 509 (10,54%) apresentaram concentrações entre os limites de detecção e quantificação e 723 (14,97%) apresentaram concentrações acima do limite de quantificação (Figura 3).

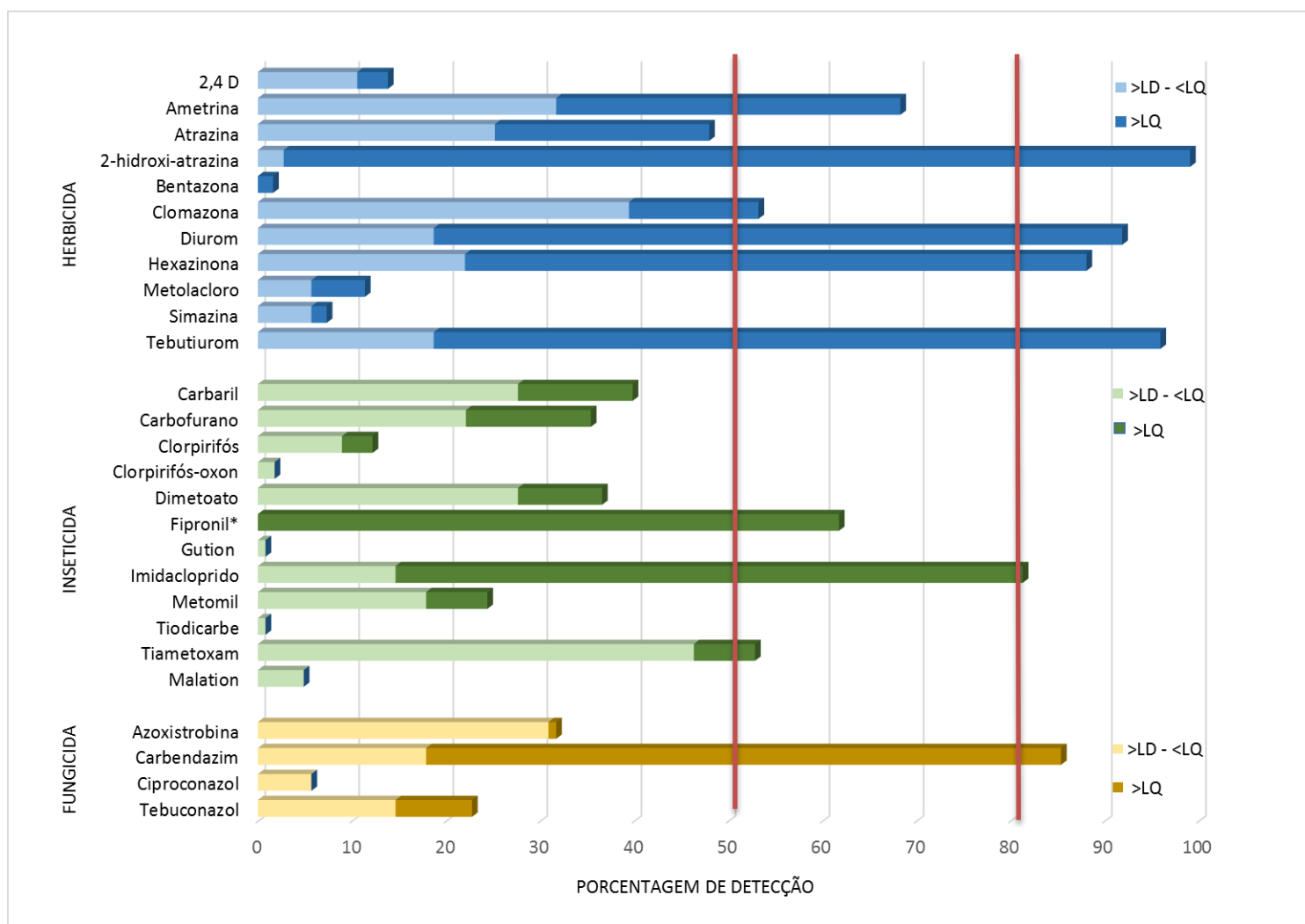
Figura 3. Frequência de detecção dos 41 agrotóxicos estudados nos 21 pontos de água superficial no período de setembro de 2015 a agosto de 2016 (n= 4829 análises)



A Figura 4 mostra os 27 agrotóxicos que apresentaram algum nível de detecção durante o estudo. Os agrotóxicos que estiveram presentes em mais de 80% das amostras de águas superficiais foram os herbicidas diurom (91,9%), hexazinona (88%), 2-hidroxi-atrazina (99%), tebutiurum (96%); o inseticida imidacloprido (82%) e, o fungicida carbendazim (85%). Essas moléculas foram quantificadas em mais de 66% das amostras analisadas, destacando-se a 2-hidroxi-atrazina que apresentou resultados acima do limite de quantificação em 96% das amostras.

O fipronil, embora tenha sido avaliado apenas nas duas últimas campanhas bimestrais foi quantificado em 62% (21/34) das amostras analisadas. Outros compostos detectados em mais de 50% das amostras foram ametrina (68%), clomazona (53%) e tiometoxam (53%) (Figura 4).

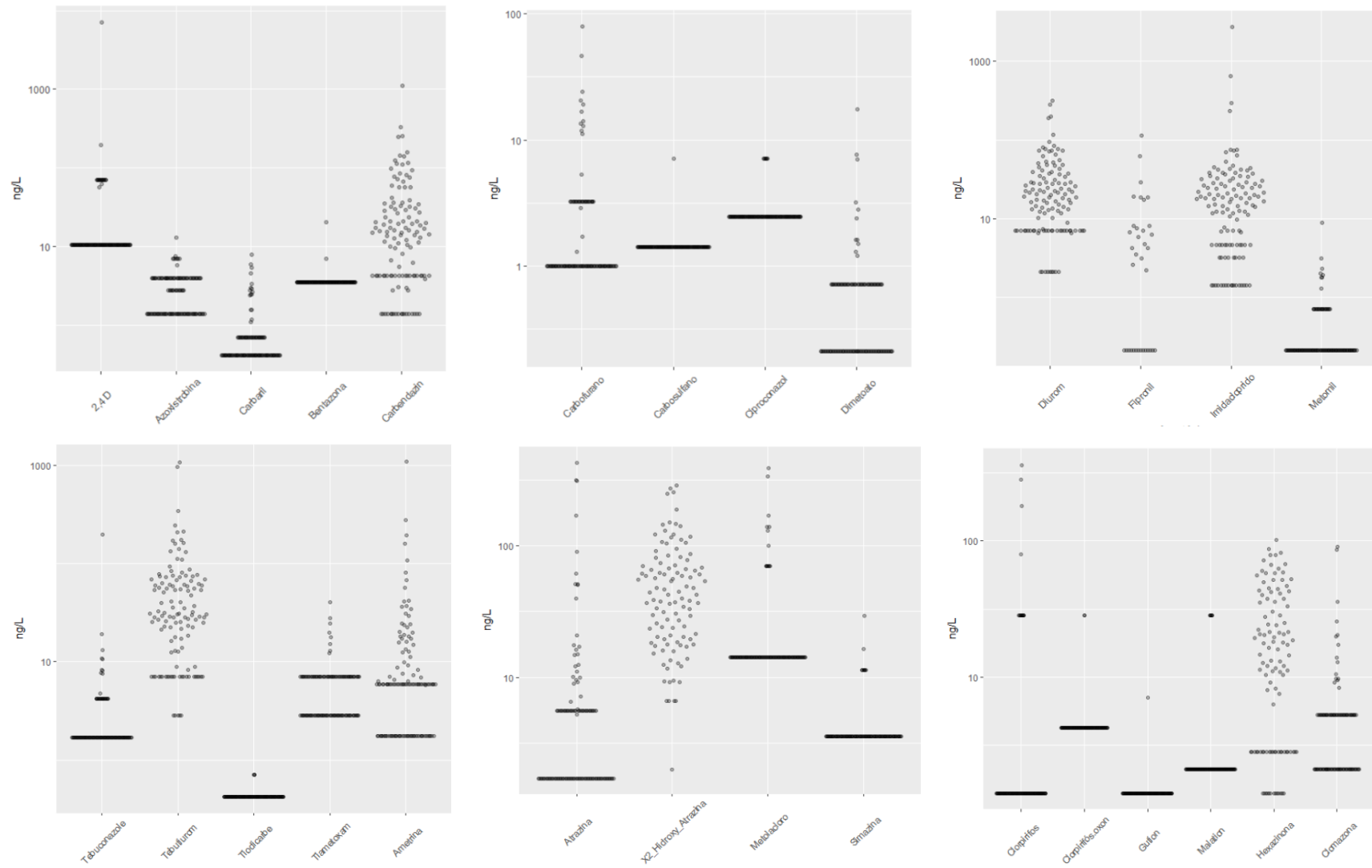
Figura 4. Agrotóxicos detectados nos 21 pontos de água superficial do estado de São Paulo no período de setembro/2015 a agosto/2016



Na figura 5 são apresentadas as concentrações em ng/L dos agrotóxicos detectados nas amostras de água superficial avaliadas no presente estudo.

Os agrotóxicos carbendazim, carbofurano, dimetoato, diurom, fipronil, imidacloprido, tebutiurum, ametrina, 2-hidroxi-atrazina, atrazina e hexazinona apresentaram a maior distribuição geográfica entre as moléculas analisadas, com valores quantificáveis em diversas amostras nos locais pesquisados. Este resultado pode ser explicado, ao menos em parte, pelo uso frequente destas moléculas nas duas principais culturas agrícolas nas áreas estudadas. Carbendazim e dimetoato são agrotóxicos amplamente utilizados na cultura de citrus, enquanto carbofurano, diurom, fipronil, imidacloprido, tebutiurum, ametrina, 2-Hidroxi-atrazina, atrazina e hexazinona são bastante empregados na cana-de-açúcar para o controle de plantas daninhas e pragas de solo. As propriedades físico-químicas destes agrotóxicos também parecem ter influenciado nos resultados, uma vez que a solubilidade em água da maioria destas substâncias é classificada de moderada a alta (LEWIS et al., 2016). Outra característica das moléculas que pode ter relação com os resultados é a persistência das moléculas no ambiente. Quanto mais persistentes, maior é a probabilidade de transporte dos agrotóxicos, podendo atingir vários compartimentos ambientais, como os corpos d'água. Com exceção do dimetoato e carbofuran, as demais moléculas apresentam persistência ambiental classificada como moderada, alta ou muito alta, como o herbicida tebutiurum ($DT_{50} > 400$ dias)

Figura 5. Concentrações dos agrotóxicos analisados em 21 pontos de coleta de água superficial do estado de São Paulo. Setembro 2015 a Agosto de 2016.



Traço inferior: LD, Traço superior: LQ. Pontos entre os dois traços representam resultados qualitativos. Demais pontos representam os valores quantificados.

As Figuras 6 a 9 apresentam a porcentagem de detecção dos inseticidas, herbicidas, fungicidas e de todos os grupos ao longo do período de estudo. É possível observar que, exceto para os fungicidas a maior frequência de quantificação desses agrotóxicos ocorreu nos meses de novembro/dezembro e janeiro/fevereiro, fato esperado pois coincide com o período de aplicação e com a época de chuva.

Figura 6. Sazonalidade da ocorrência de **herbicidas** nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016.

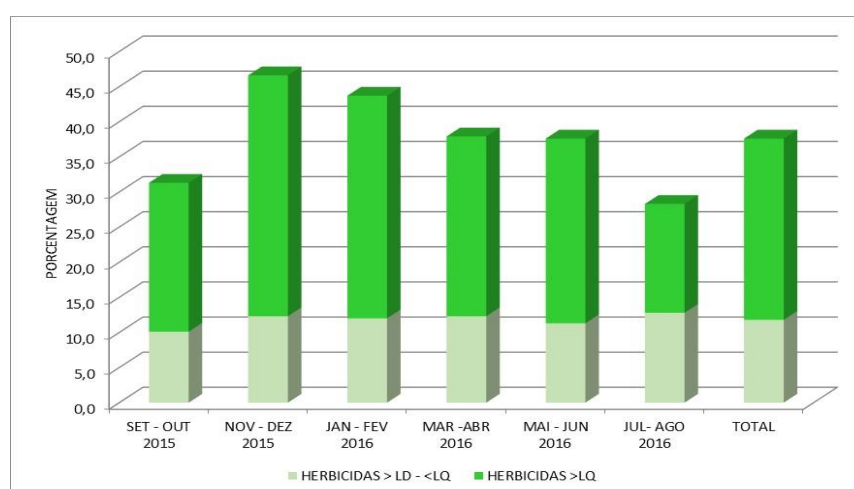


Figura 7. Sazonalidade da ocorrência de **inseticidas** nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016.

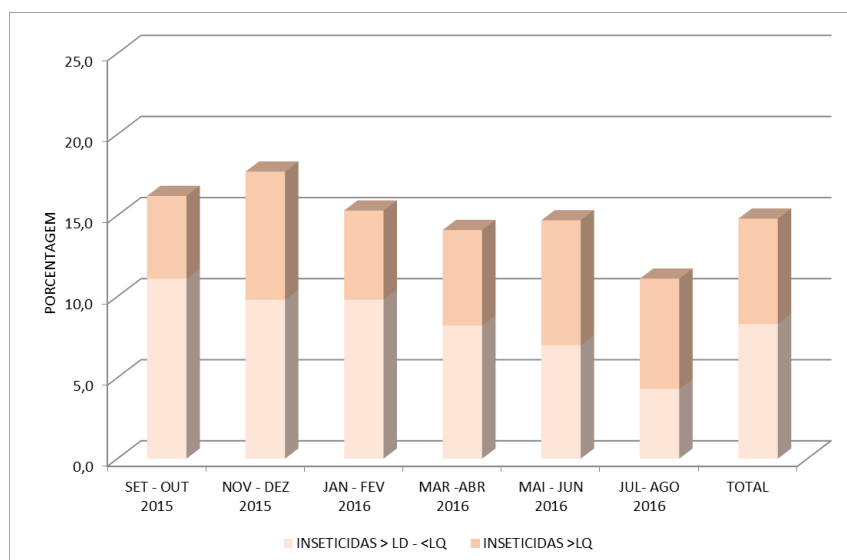


Figura 8. Sazonalidade da ocorrência de **fungicidas** nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016.

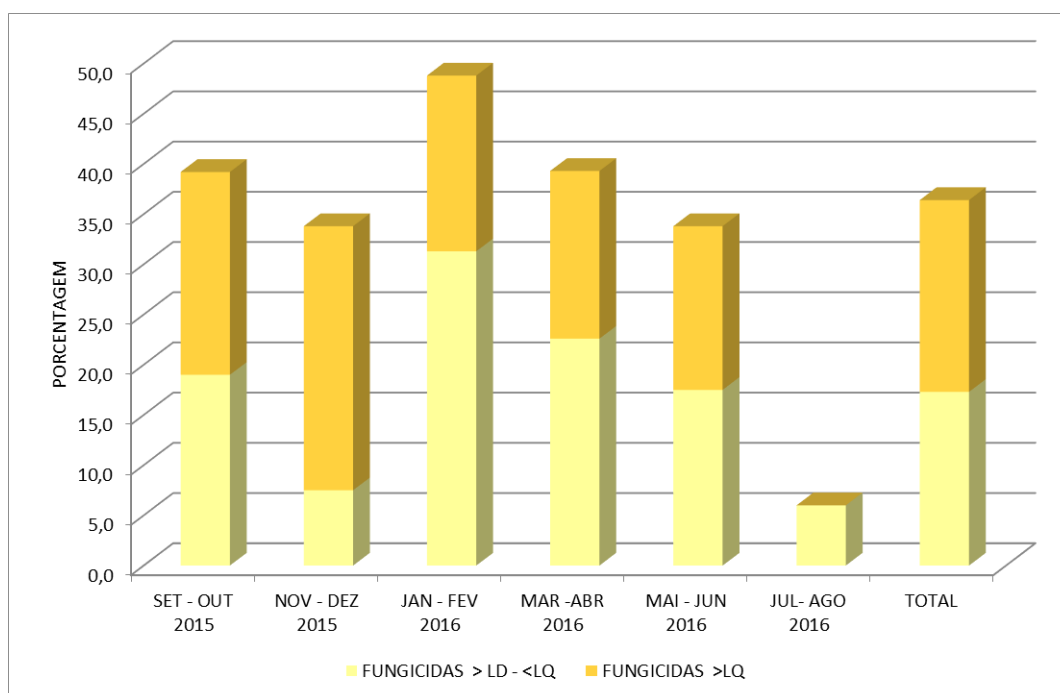
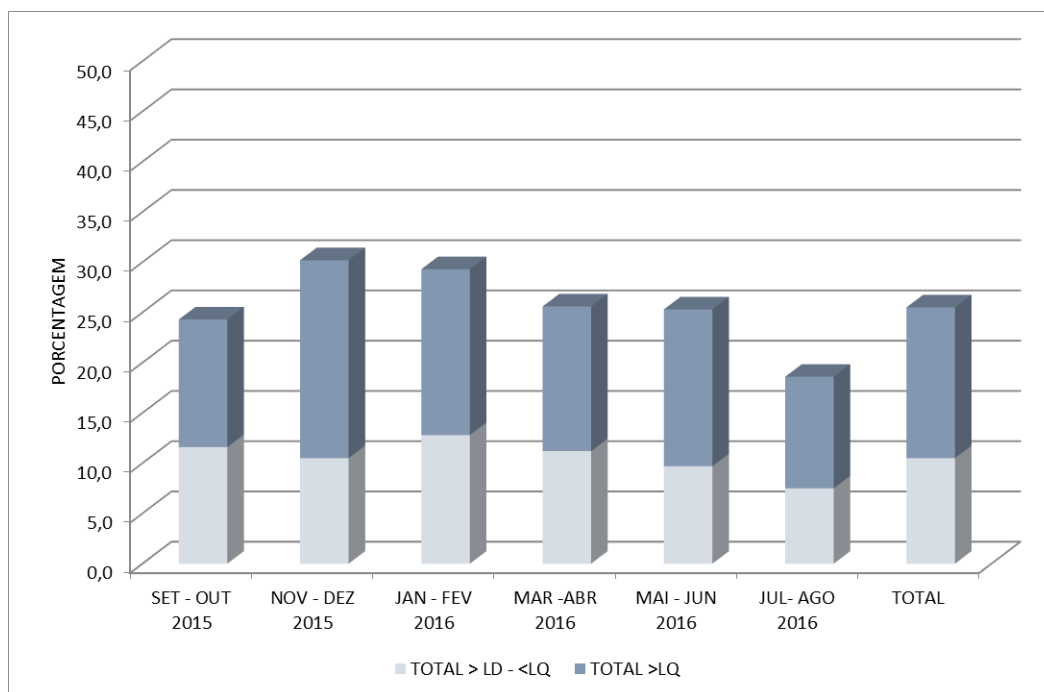


Figura 9. Sazonalidade da ocorrência de **agrotóxicos** nos 21 pontos de águas superficiais do estado de São Paulo estudados no período de setembro/2015 a agosto/2016



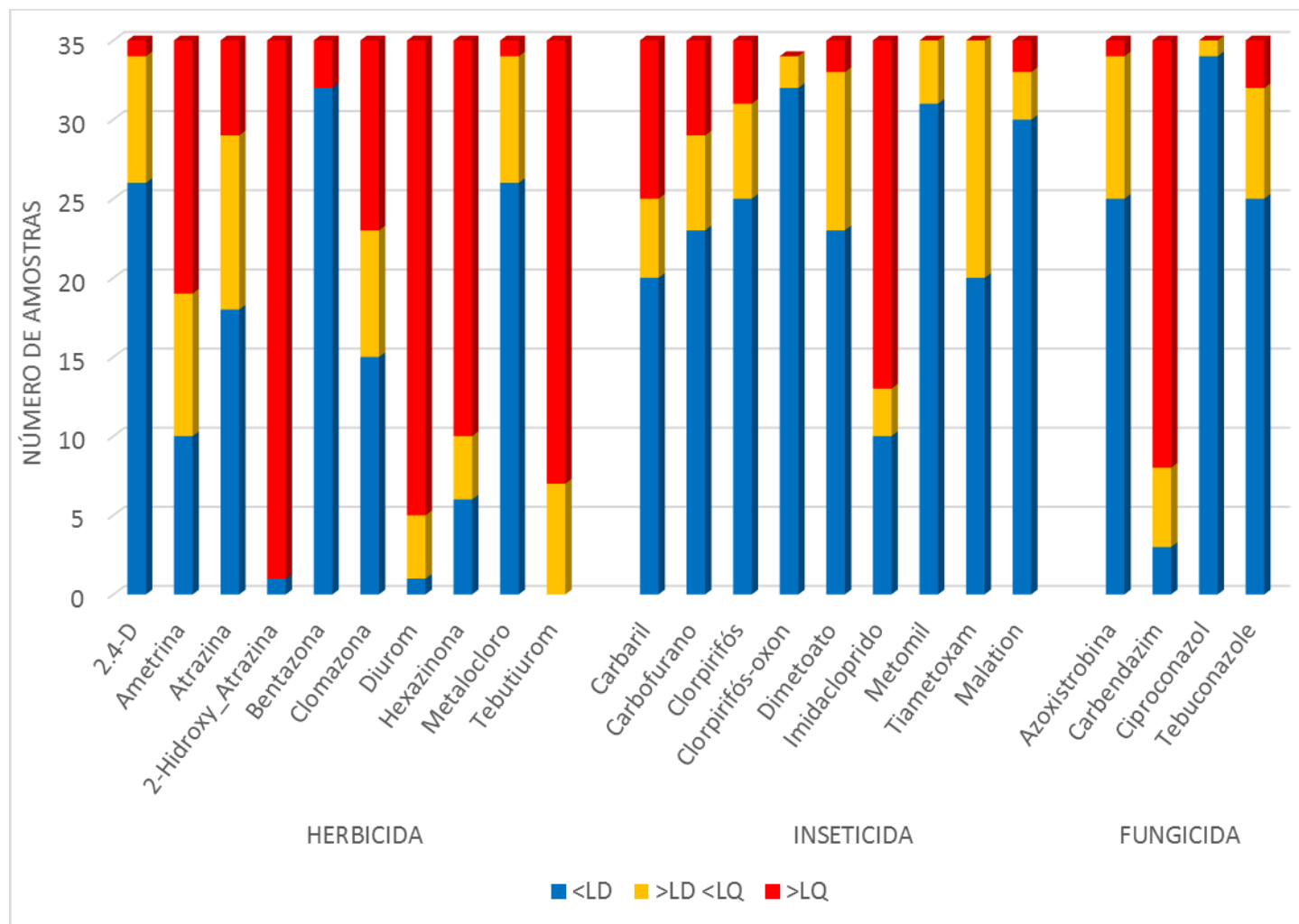
4.1.2. Amostragem Intensificada

Nos meses de outubro e novembro de 2015, foram realizadas 5 campanhas de amostragens quinzenais em 7 pontos de coleta, a saber: BATA 02800, TBIR 03300, RICO 02600, RIPE 04250, RONC 02030, RONC 02400, SETA 04600. O objetivo dessa amostragem intensificada foi aumentar a probabilidade de detecção desses contaminantes, pois corresponde a época de aplicação dos agrotóxicos que coincide também com o período de chuvas.

A Figura 10 mostra a frequência de detecção e quantificação dos herbicidas, inseticidas e fungicidas nas cinco campanhas de amostragem nos 7 pontos de água superficial selecionados durante o período de setembro a dezembro de 2015. Os compostos 2-hidroxi-atrazina, diurom, hexazinona, tebutiurum e carbendazim foram quantificados em mais de 70% das amostras analisadas (>25 amostras) e o imidacloprido em cerca de 63% das amostras, seguindo o perfil do observado nas amostras coletadas bimestralmente. Merece destaque as frequências de detecção do tebutiurum, 2-hidro-atrazina, e carbendazim na ordem de 100%, 97,1 % e 91,4 %, respectivamente. Os agrotóxicos fipronil, guthion e simazina não foram detectados nesse período nos pontos estudados.

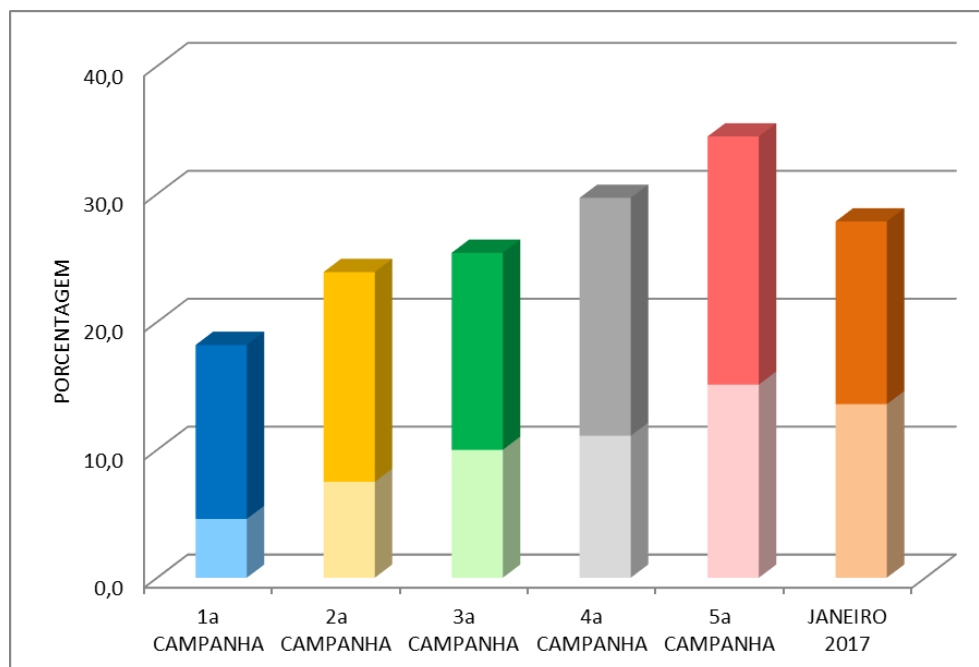
A Figura 11 nos permite observar que houve uma elevação significativa na porcentagem de amostras positivas para os agrotóxicos estudados da primeira para quinta campanha de amostragem durante a intensificação das coletas, demonstrando uma maior ocorrência de agrotóxicos nos recursos hídricos nesse período. Essa diferença é mais acentuada para os valores qualitativos, que variaram de 5% na 1ª campanha para 15% na 5ª campanha. A frequência de quantificação dos agrotóxicos apresentou uma elevação de 5% da primeira (13,6%) para quinta campanha (19,4%), sendo as maiores porcentagens observadas nas duas últimas campanhas. Quando comparamos a 5ª campanha realizada em dezembro com a bimestral de janeiro/fevereiro para esses pontos estudados, observamos ainda uma frequência elevada de valores qualitativos (13,3%). Esses dados estão em consonância com os achados das campanhas bimestrais, onde os maiores valores de herbicidas e inseticidas foram observados nos meses de novembro e dezembro.

Figura 10. Frequência da detecção e quantificação de agrotóxicos em 7 pontos de água superficial em 5 campanhas compreendidas no período de setembro a dezembro de 2015.



Agrotóxicos não detectados (<LD): Tabela 8 + Tiocarbe, Simazina e Gution. Fipronil, não testado

Figura 11. Frequência de detecção e quantificação de agrotóxicos nas 5 campanhas intensificadas em pontos de água superficial compreendidas no período de setembro a dezembro de 2015.



Nota: As cores mais claras demonstram os resultados qualitativos e as mais escuras os valores quantitativos.

4.1.3. Inferências estatísticas

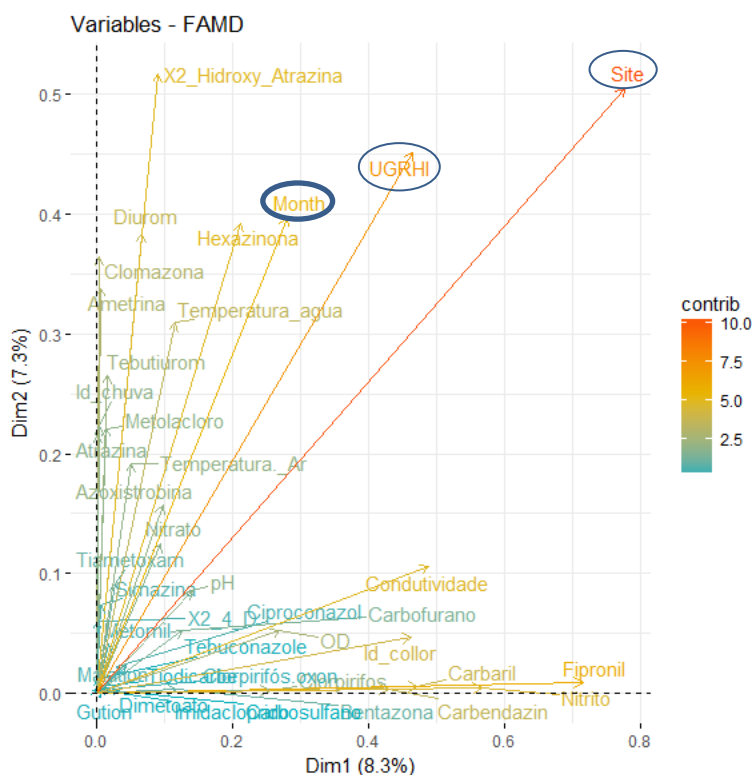
Os agrotóxicos em água superficial são provenientes de fontes pontuais e não pontuais e são transportados por escoamento de áreas agrícolas e urbanas, descarga de reservatórios e aquíferos e deposição atmosférica (Pascual Aguilar et al., 2017). A concentração de agrotóxicos nos recursos hídricos depende de suas propriedades físico-químicas (solubilidade em água, meia vida, coeficiente de partição e índice GUS), as quais foram avaliadas durante o desenvolvimento desse estudo para a priorização dos agrotóxicos a serem estudados. Outros fatores que podem interferir na presença desses compostos em água são a época do ano, as culturas cultivadas na bacia, o controle de pragas na agricultura e padrões de chuva.

Considerando o grande número de dados obtidos no presente estudo, entendemos ser importante além da apresentação dos dados de forma descritiva submetê-los a uma análise estatística mais profunda para visualizar quais os fatores acima que poderiam estar

correlacionados com a detecção desses agrotóxicos no meio ambiente. Para essas análises contamos com apoio do estatístico da CETESB, Antônio de Castro Bruni, o qual desenvolveu um programa em R específico para essa finalidade. A seguir apresentaremos os pontos mais relevantes dessa análise.

Os resultados de todos os parâmetros estudados foram submetidos a uma análise de componentes principais (PCA), que é uma técnica de análise multivariada que permite analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões inerentes (Componentes). A Figura 12 apresenta a contribuição dessas variáveis na composição das componentes principais. O tamanho (escala de cor) dos vetores associados às variáveis indicam a sua importância e a direção aponta para a afinidade com a componente. Os dois componentes principais indicam forte influência do Local (Site/UGRHI) e da componente sazonal através da variável Mês (Month) (Figura 12).

Figura 12. Contribuição das variáveis na Análise Fatorial para Dados Mistos (FAMD) – Amostragem Bimestral



As contribuições individuais (das amostras) nas duas primeiras componentes principais estão apresentadas na Figura 13 e na Tabela 9 são identificadas as respectivas amostras que apresentaram comportamento diferenciado em relação as demais.

Figura 13. Contribuição das amostras nos Fatores Mistos (FAMD) – Amostras Bimestrais

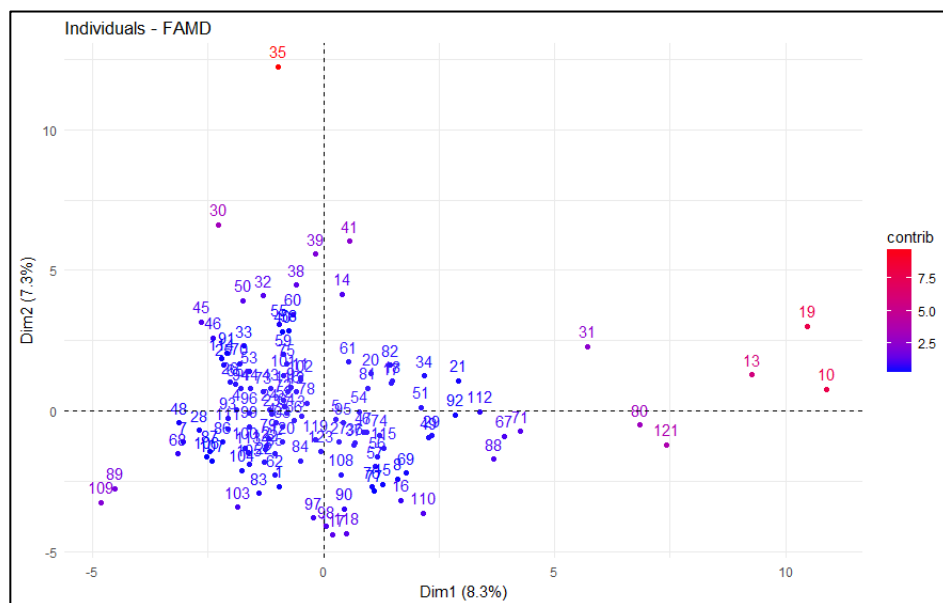


Tabela 9. Identificação dos pontos com comportamento anômalo

Amostra	Ponto de amostragem	Mês
30	RICO 02600	Dez*
89	CRUM 02050	Mai
109	CRUM 02050	Jul
35	SJDO 02500	Dez
38	MOGU 02450	Dez
39	MOGU 02490	Dez
41	PARD 02600	Dez
31	RIPE 04250	Dez*
10	RIPE 04250	Out
80	RIPE 04900	Abr
121	RIPE 04900	Ago
19	RIPE 04900	Out
13	SETA 04600	Out

Nota: *Nas campanhas quinzenais, no ponto RICO 02600 foi identificado comportamento anômalo nas coletas realizadas em novembro e dezembro e no ponto RIPE 04250 nas duas amostras de outubro e nos meses de novembro e dezembro

Essas amostras, com exceção do ponto CRUM 02050, apresentaram as maiores concentrações de agrotóxicos. Especial atenção precisa ser dada aos agrotóxicos 2,4-D, clorpirofós, fipronil, imidacloprido e malationa, pois eles apresentaram pelo menos uma amostra acima dos critérios internacionais para proteção da vida aquática (Tabela 10). O agrotóxico 2,4-D é muito solúvel em água e tem meia vida de apenas 30 dias, essas características levam à sua identificação somente quando a amostra é coletada logo após sua aplicação (Ver anexo A3). Amostragens intensificadas, feitas com menores intervalos de tempo, têm mais chances de detectá-lo.

Os meses de outubro e dezembro apresentaram zonas de confiança cobrindo resultados de amostras que se diferenciaram das demais (Figura 14). Como outubro aponta para a primeira componente, os principais agrotóxicos dessa dimensão são: o fipronil, o carbaril, o carbendazim, o clorpirifós e o hexazinona conforme Figura 15A que mostra a contribuição das variáveis na primeira componente principal. Os parâmetros físico químicos presentes nesta primeira componente, em ordem de importância são Nitrito, Condutividade, Cor e OD.

Figura 14. Zonas de confiança para o efeito dos meses – modelo FAMD

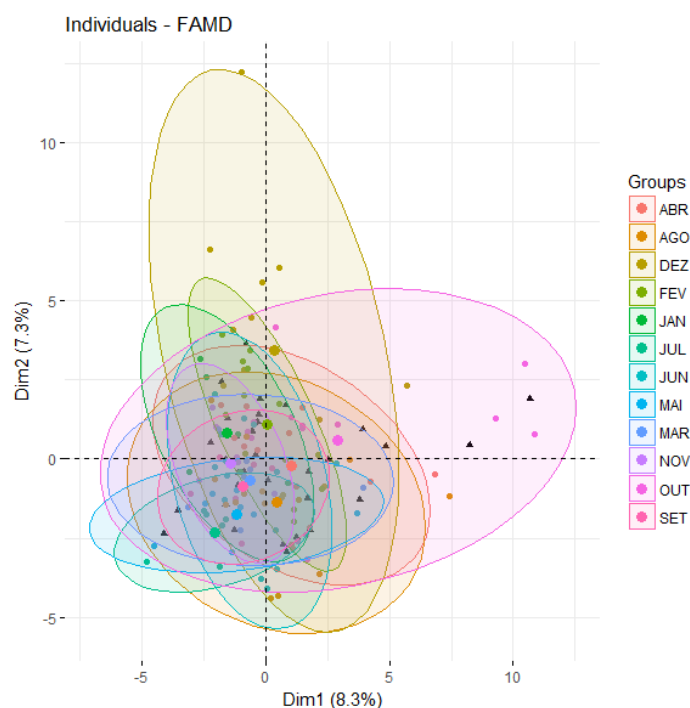


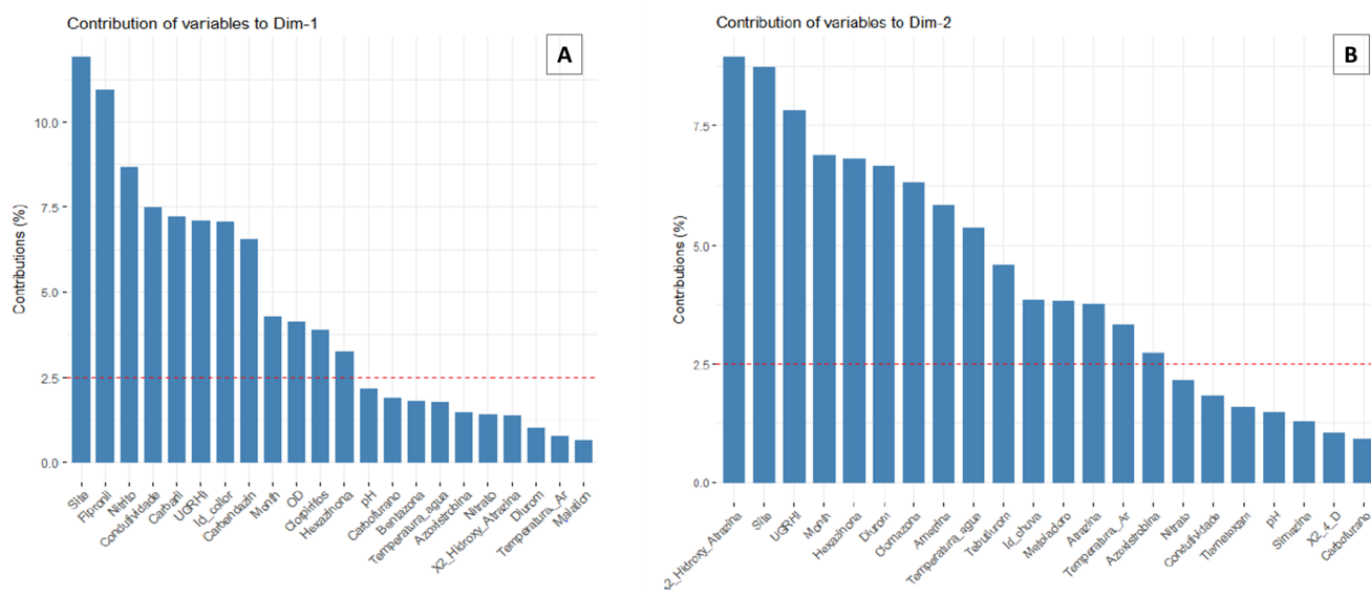
Tabela 10. Concentrações máximas encontradas de agrotóxicos e regulamentações nacionais e internacionais para proteção de vida aquática

Agrotóxico	Resultado (µg/L)	Legislação	Padrão (µg/L)
2,4 D	7,0 (PARD 02600) - 12/15	CONAMA 357, 2005	4,0
Ametrina	1,1 (SJDO 02500) – 12/15	USEPA, 2014	3,67 (ALB)*
Atrazina	0,52 (RICO 02600) 11/15	CCME, 2007	1,8
Azoxistrobina	0,013 (RIPE 04900) 10/15	USEPA, 2016	49 (ALB)
Bentazona	0,046 (RONC 2030) 12/15	USEPA, 2016	4500 (ALB)
Carbaril	0,008 (RIPE 04250) 12/15	CONAMA 357	0,02
Carbendazim	1,1 (SETA 04600) 10/15		
Carbofurano	0,14 (RIPE 04250) 11/15	CCME, 2007	1,8
Clomazona	0,09 (SJDO 02500) 12/15	USEPA, 2009	167 (ALB)
Clorpirifós	0,08 - 0,36 (RIPE 04250) Todas amostragens	USEPA, 2016 CCME, 2007	0,083 (0,041) 0,02 (0,002)
Dimetoato	0,018 (MOGU 02900) 6/16	USEPA, 2016	0,5 (ALB)
Diurum	0,32 (SJDO 02500) 12/15; 0,28 (RIPE 04250) 08/16	Diretiva 2013/39/EU	1,8 (0,2)
Fipronil	0,11 (RIPE 04900) 08/16	USEPA, 2016	0,11 (0,011) (ALB)
Hexazinona	0,23 (RICO 02600) 10/15	USEPA, 2016	7 (ALB)
Imidacloprido	0,3 -19,3 (RIPE 04250) e (JCGU 03400) 10-12/2015	CCME, 2007	0,23
Malationa	0,11 (RIPE 04250) 11/15	CONAMA 357, 2005	0,1
Metolaclo	0,39 (RICO 03600) 12/15	CONAMA 357, 2005	10
Metomil	0,09 (PARD 02600) 04/16	-	-
Simazina	0,029 (MOGU 02450)	CONAMA 357, 2005	2
Tebuconazol	0,2 (RICO 02600) 06/16	USEPA, 2016	11 (ALB)
Tebutiurum	1,08 (RONC 2400) 08/16	CCME, 2007	1,6
Tiodicarbe	0,003 (Z5027Z) 10/15	USEPA, 2009	2,65
Tiametoxam	0,041 (SJDO 02500) 12/15	USEPA, 2017	17,5
Triclorfom	0,0015 (SETA 04600) 11/15	CCME, 2007	1,1 (0,009)

Nota: ALB: Aquatic Life Benchmarks and Ecological Risk Assessments for Registered Pesticides

Já para o mês de dezembro, que aponta para a componente 2, os agrotóxicos associados a essa dimensão, em ordem de importância, são o 2-hidroxi-atrazina, hexazinona, diuron, clomazona, ametrina, tebutiuron, metolaclo, atrazina e azoxistrobina (Figura 15B). Os parâmetros físico-químicos, segundo a sua importância são temperatura da água, presença de chuva nas 24h antes da coleta da amostra e a temperatura do ar. Essa componente aponta para a aplicação de agrotóxicos na época úmida (época de chuvas compreendida pelos meses de dezembro, janeiro e fevereiro).

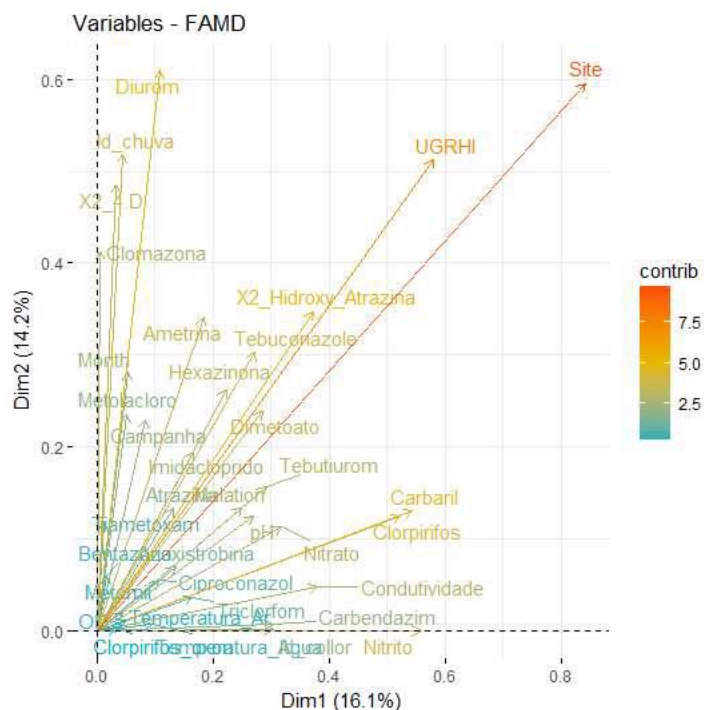
Figura 15. Contribuição das variáveis na primeira (A) e segunda (B) componente principal



Nota: A linha vermelha indica o valor de corte para a significância da contribuição da variável na componente.

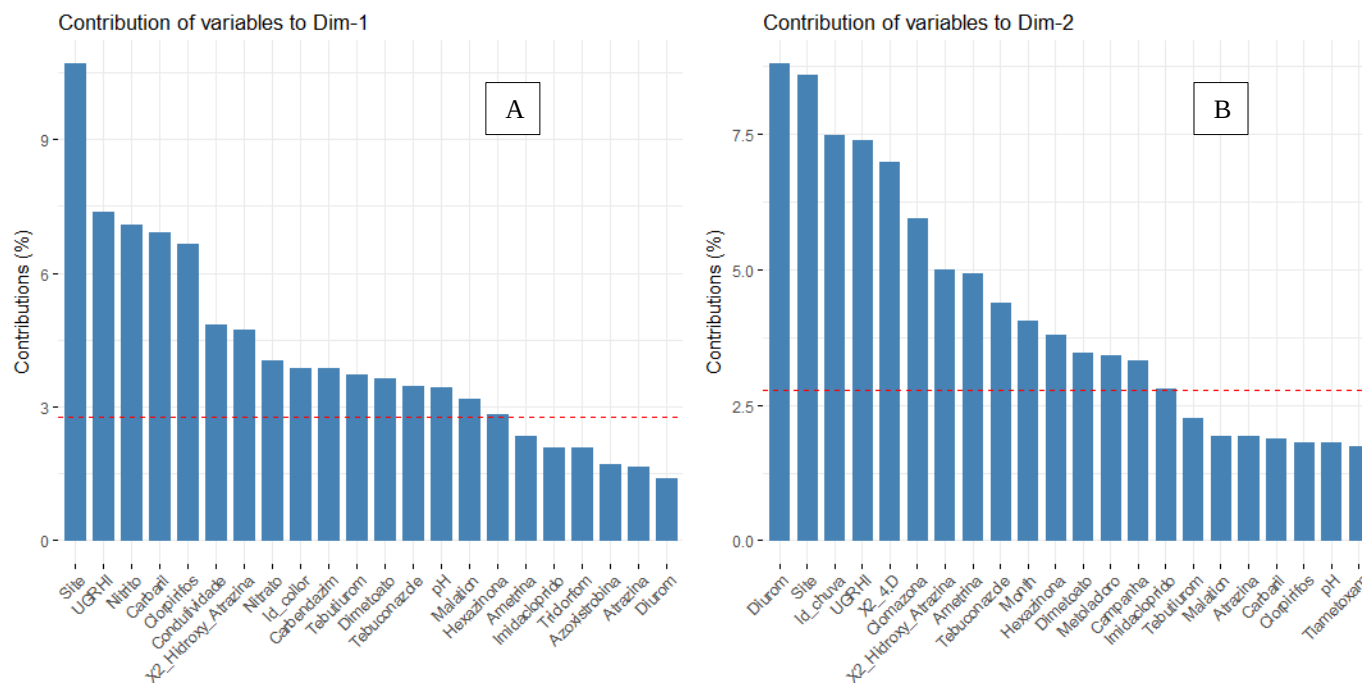
Na análise das amostragens intensificadas, comparando a Figura 16 com a Figura 12, observamos que a variável mês (Month), que reflete a sazonalidade, teve apenas uma pequena contribuição. Quanto aos agrotóxicos, alguns tiveram sua contribuição reduzida (fipronil por ex.) enquanto outros ampliada (2-hidroxi-atrazina), o que reflete o fato das campanhas quinzenais terem sido efetuadas somente nos meses de outubro, novembro e dezembro. A ocorrência de chuva nas 24h anteriores à coleta da amostra também ficou evidenciada, ela apareceu associada com 2,4-D, clomazona e diuron.

Figura 16. Contribuição das variáveis na Análise Fatorial para Dados Mistos – Amostragem Intensificada



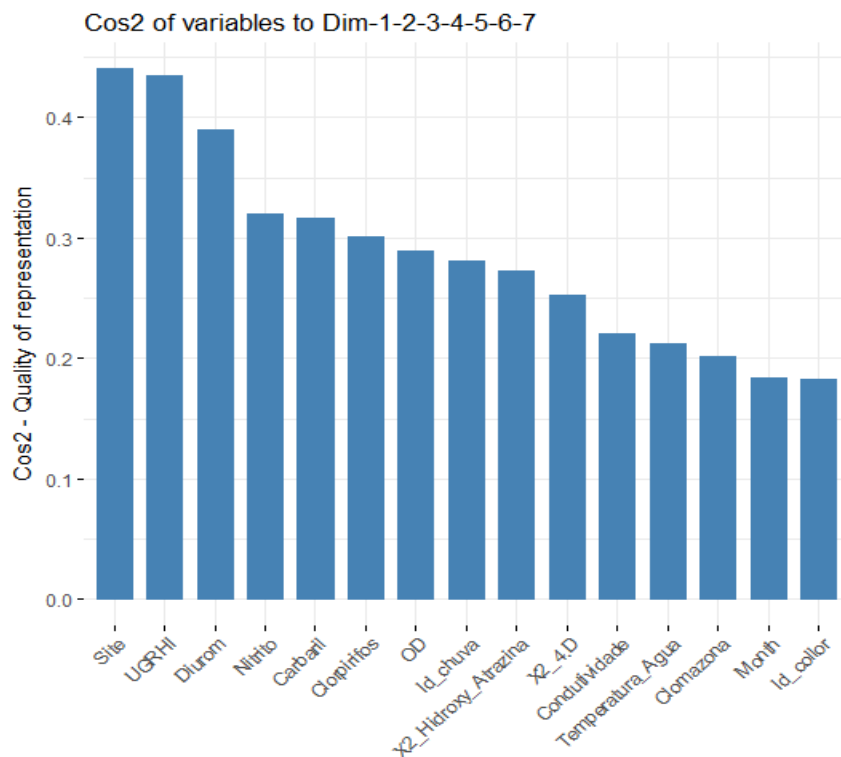
A Figura 17A traz a contribuição das variáveis na primeira componente principal das amostragens quinzenais e deve ser comparada com a Figura 15A. Podemos observar que o 2-hidroxi-atrazina, carbendazim, tebutiurum, dimetoato, tebuconazol e o malationa passaram a ter contribuições significativas, assim como o nitrato. A Figura 17 B, por outro lado, traz contribuição das variáveis na segunda componente principal das amostragens quinzenais e deve ser comparada com a Figura 15B para verificação das diferenças observadas nessas campanhas quinzenais. A presença de chuva foi acentuada pois o período de setembro a dezembro é propício a sua ocorrência. O agrotóxico diurom teve sua contribuição ampliada nas campanhas quinzenais e o 2.4-D passou a ter contribuição significativa nesta segunda componente.

Figura 17. Contribuição das variáveis na primeira (A) e segunda (B) componente principal – Amostras Quinzenais



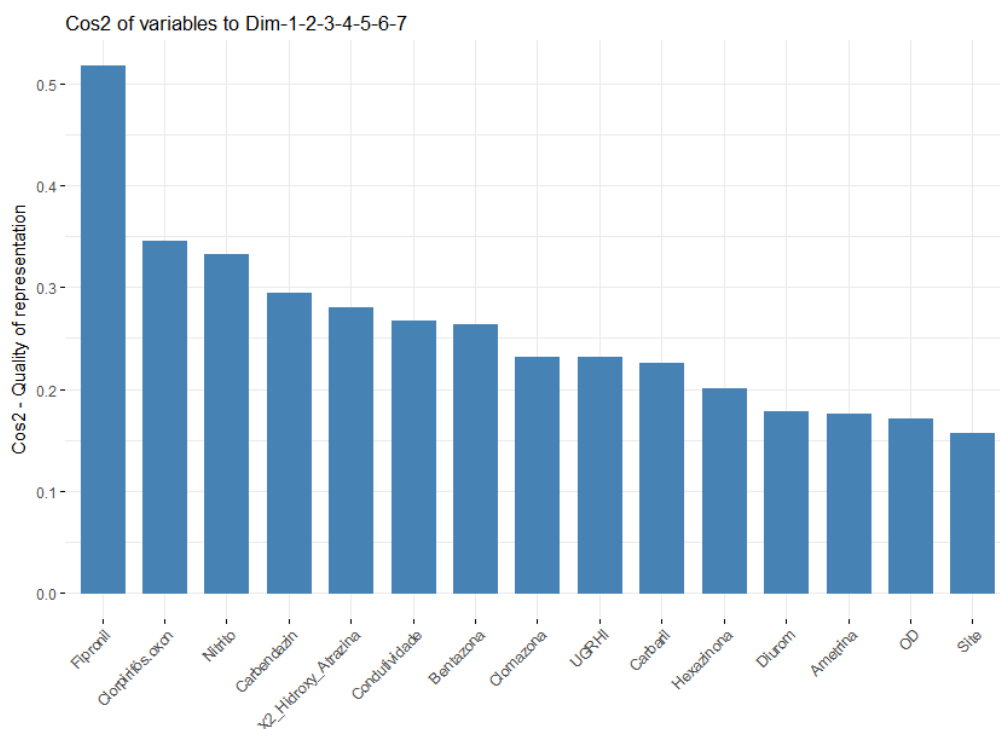
A contribuição conjunta das variáveis nas primeiras sete componentes principais para a amostragem quinzenal está apresentada na figura 18, e aponta para a importância, em termos gerais, das variáveis para o estudo. O local e a UGRHI aparecem como sendo as variáveis mais importantes, ou seja, diferentes sites e UGRHIs tem comportamento diferenciado quanto à presença de agrotóxicos. O diurom é o agrotóxico com maior contribuição para explicar a variabilidade dos locais e períodos.

Figura 18. Contribuição das variáveis nas sete componentes principais - Quinzenal



A mesma informação para as coletas bimestrais ao longo do ano pode ser observada na figura 19. O fipronil aparece como o agrotóxico com maior contribuição, embora tenha sido avaliado em poucas amostras. Por outro lado, o clorpirifós-oxion foi pouco detectado, fato que aponta para problemas específicos no local e época em que foi quantificado. O carbendazim tem importante contribuição e foi encontrado em diversos locais e épocas, e, portanto, aponta para um emprego mais amplo deste agrotóxico nos locais pesquisados.

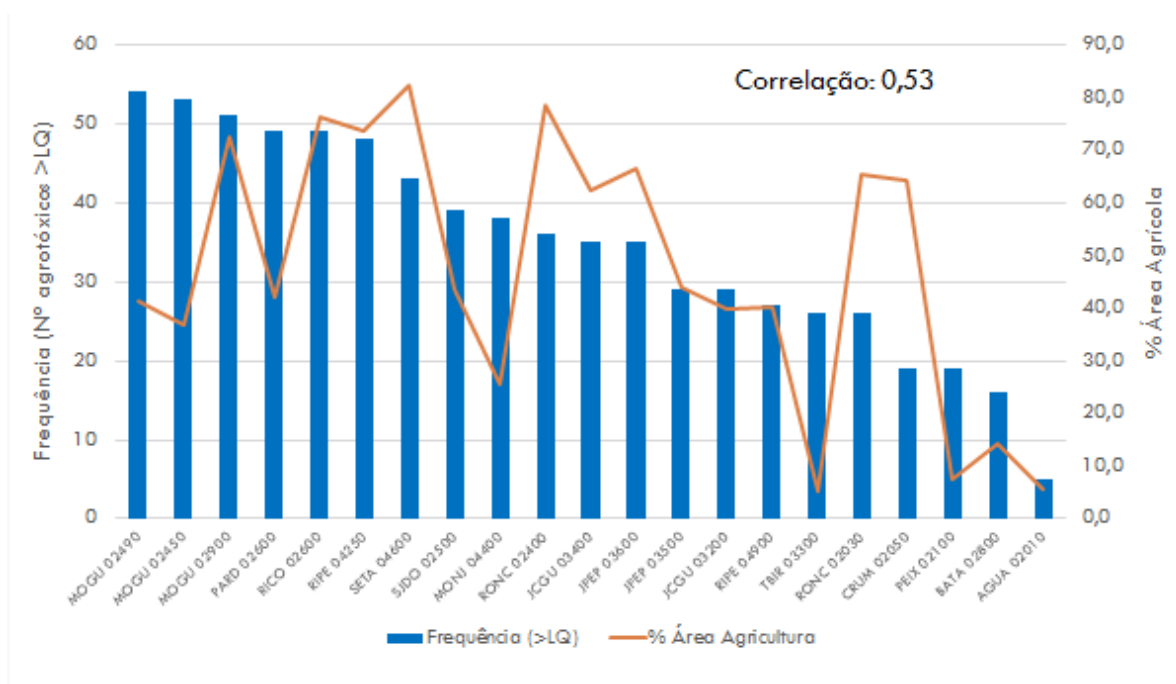
Figura 19. Contribuição das variáveis nas sete componentes principais - Bimestral



4.1.4. Correlação entre frequência de agrotóxicos e área agrícola

As áreas agrícolas nas bacias de contribuição de cada ponto de coleta variaram de aproximadamente 5% (TBIR 03300) até 82% de agricultura (SETA 04600), mas foi verificada uma correlação fraca ($r = 0,53$) entre a frequência de quantificação dos agrotóxicos e a porcentagem de área agrícola (Figura 20), isso pode estar relacionado a diversidade de culturas (perenes e semi perenes) presentes nas regiões, além da existência de áreas de pastagem que também é passível do uso de agrotóxicos. O herbicida hexazinona tem uso autorizado apenas para cana-de-açúcar, o tebutiuron para cana-de-açúcar e pastagem, mas outros agrotóxicos como o atrazina, ametrina, imidacloprido, diuron e fipronil são autorizados para outras culturas além da cana (ANVISA, 2019).

Figura 20. Correlação entre frequência de agrotóxicos e área agrícola



Na Figura 21 constam os agrotóxicos mais frequentemente quantificados nos diferentes locais de coleta, incluindo a atrazina. Provavelmente a presença contínua desses agrotóxicos em mais de 50% das amostras está associada ao seu uso amplo e frequente, assim como à sua mobilidade e meia vida. A distribuição desses seis agrotóxicos por ponto de coleta está apresentada na Figura 22.

Figura 21. Concentrações dos agrotóxicos mais frequentemente quantificados no estudo

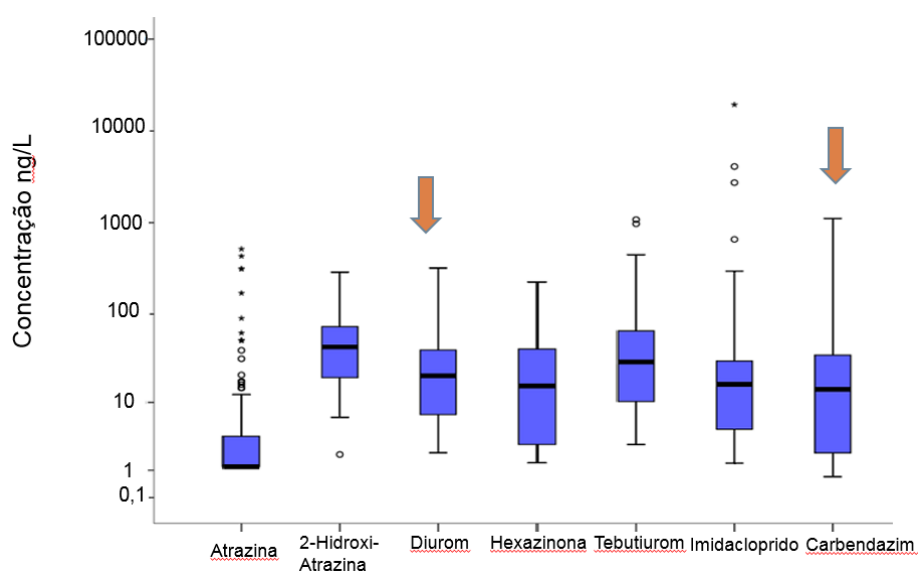


Figura 22. Distribuição dos seis agrotóxicos mais detectados por ponto de coleta, São Paulo, 2015-2016

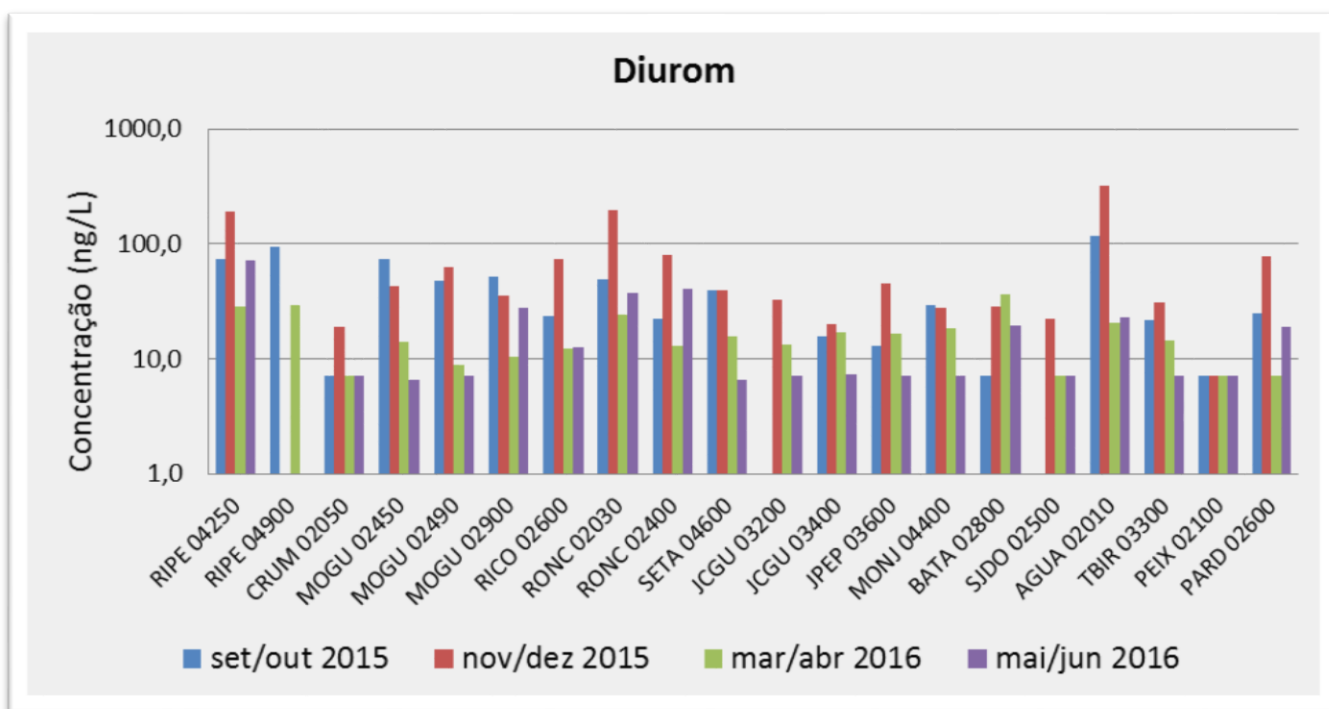
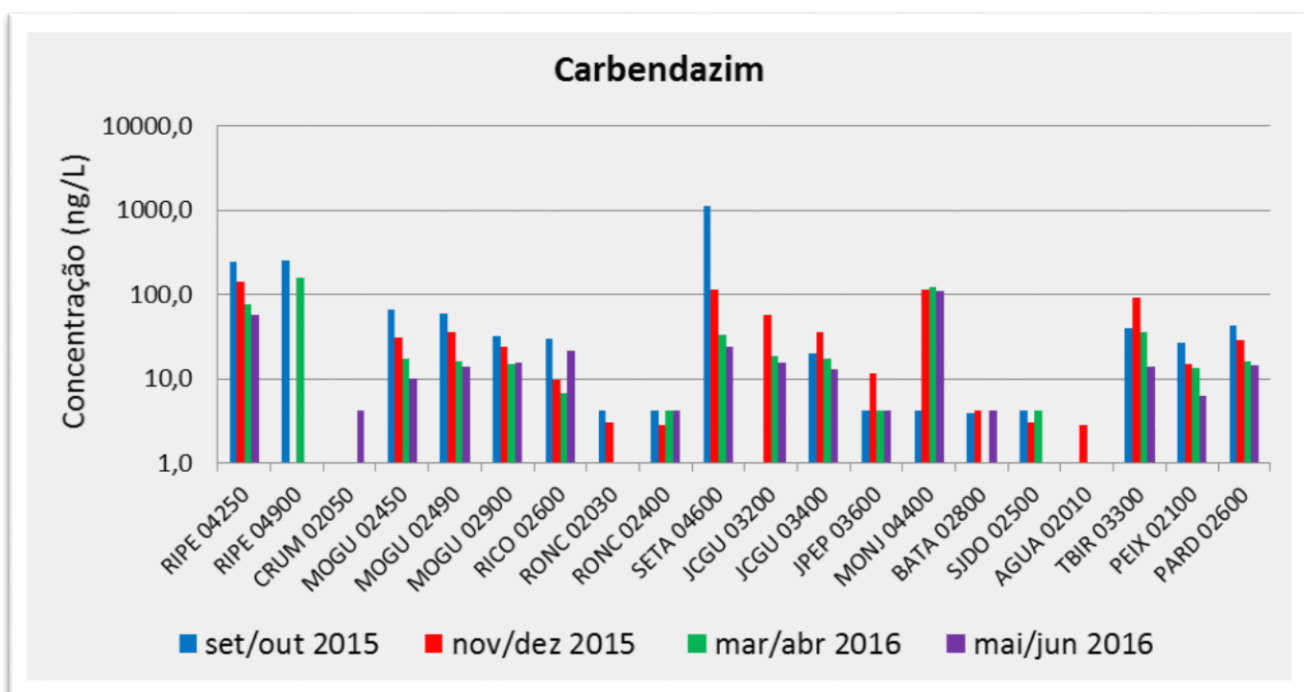


Figura 22. Distribuição dos seis agrotóxicos mais detectados por ponto de coleta, São Paulo, 2015-2016 (Continuação)

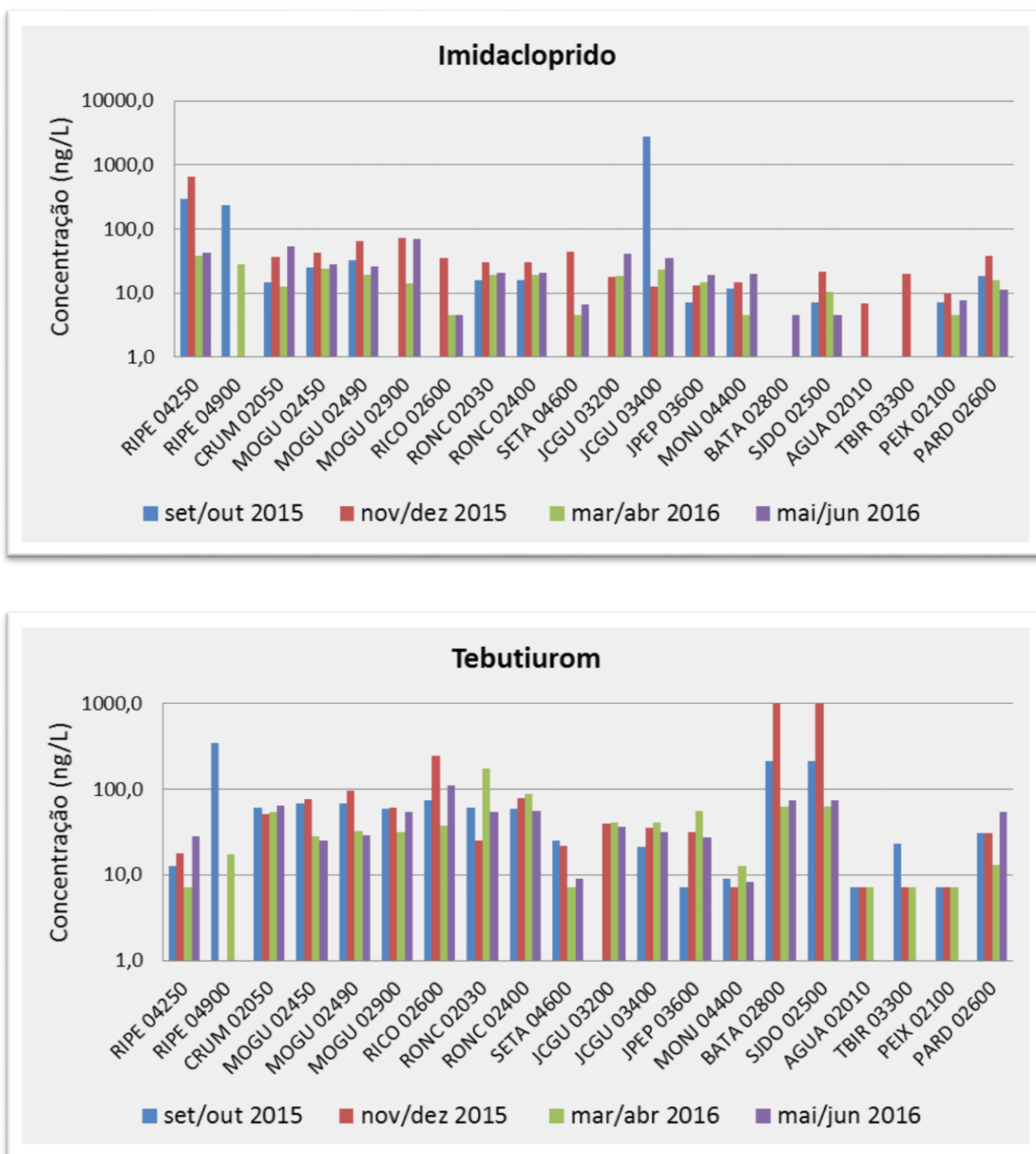
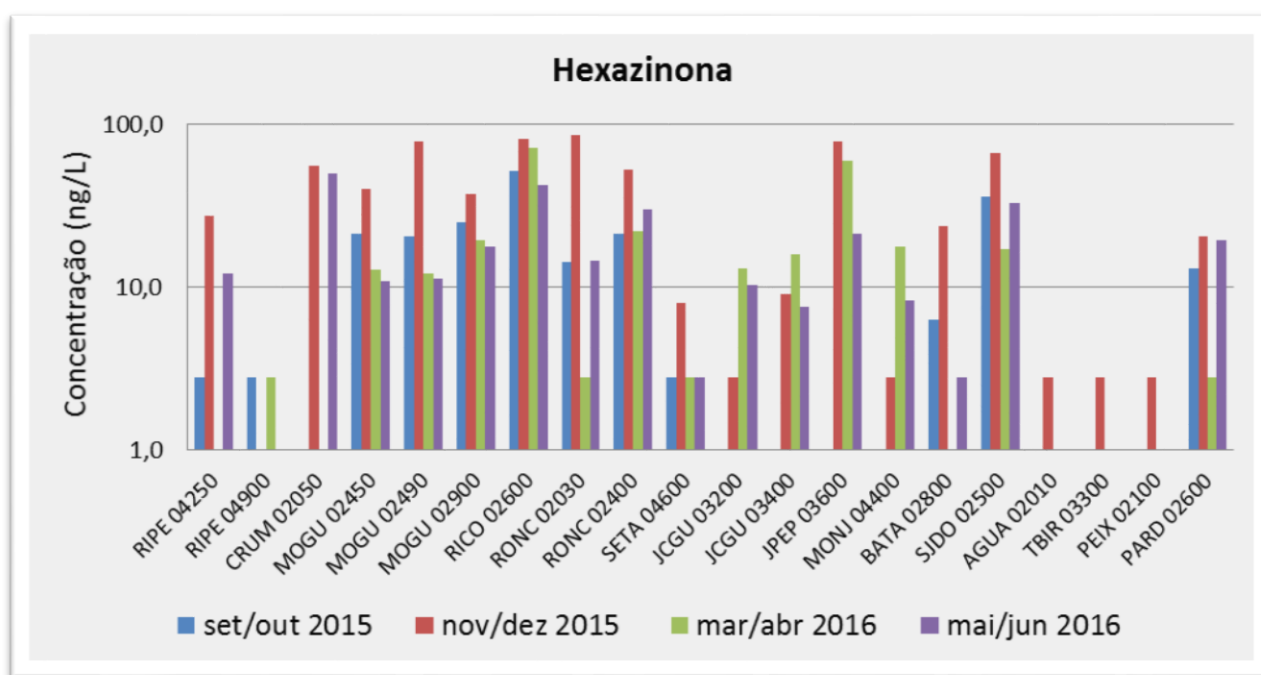
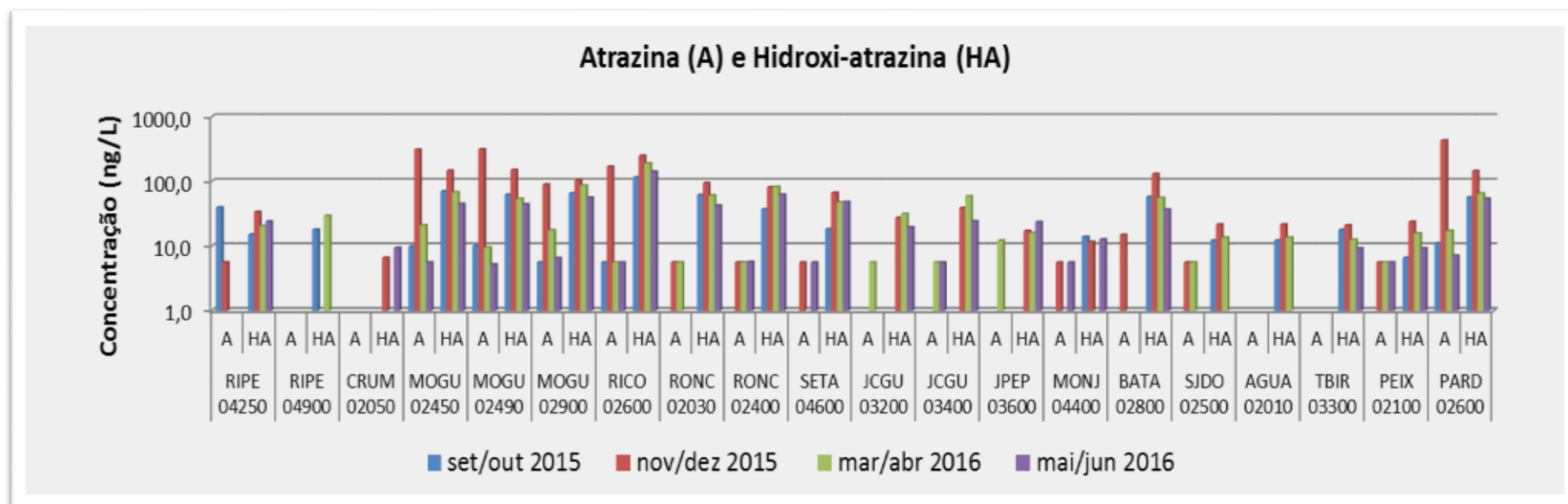


Figura 22. Distribuição dos seis agrotóxicos mais detectados por ponto de coleta, São Paulo, 2015-2016 (Continuação)



Neste estudo também foi avaliado o produto de degradação da atrazina, o 2-hidroxiatrazina. É interessante notar que esse composto foi detectado na água com mais frequência do que o agrotóxico original, em 99% das amostras analisadas enquanto que o seu precursor foi encontrado em 48% das amostras analisadas. Além disso, excluindo-se a época em que a atrazina possivelmente foi aplicada, a concentração do 2-hidroxiatrazina é mais elevada. Esses achados indicam que os produtos de degradação podem permanecer na água por períodos mais longos e que, portanto, é necessário a inclusão dos compostos de degradação na avaliação da qualidade da água relacionada a agrotóxicos.

Figura 22. Distribuição dos seis agrotóxicos mais detectados por ponto de coleta, São Paulo, 2015-2016 (Continuação)



4.1.5. Avaliação do risco à saúde humana

Na análise comparativa com as regulamentações de qualidade de água para consumo humano do Brasil e internacionais e, com os critérios da Organização Mundial da Saúde, verificamos que para os agrotóxicos carbendazim, carbofurano, dimetoato, diurom, fipronil, ametrina, atrazina, hexazinona e 2,4-D, os quais são regulados, os resultados se apresentaram abaixo dos padrões ou critérios existentes para esses agrotóxicos (Tabela 11).

Se compararmos com a Legislação Europeia (EC, 2018) que estabelece para água de consumo humano o limite de 0,5 µg/L (500 ng/L) de concentração total de agrotóxicos (soma de todas as moléculas detectadas e quantificadas), verificamos que em vários pontos e épocas há ultrapassagem desse limite, principalmente no período das campanhas intensificadas: JCGU 03400 (15.09.15), JPEP 03500 (06.01.16) JPEP 03600 (06.01.16), MOGU 02450 (10.12.15 e 24.02.16), MOGU 0 2490 (12.15), MOGU 02900 (01.12.15 e 01.02.16), PARD 02600 (01.12.2015), RICO 02600 (29.10.15 a 04.02.16 e 02.06.16), RIPE 04250 (14.10 a 02.12.2015, 07/06/2016 e 02/08/2016), RIPE 04900 (14.10.15 e 02.08.16), RONC 02030 e 25.11.15 e 02.12.15) RONC 02400 (02/12/2015, 02.08.16), SETA 04600 (13.10.15) e SJDO (06.10.15, 01.12.15 e 23.02.16) (Figura 23). Contudo, é importante salientar que esse valor é de caráter político, isto é, a posição da UE é de inaceitabilidade de qualquer nível de agrotóxicos em água de consumo. Portanto, esse valor não foi estabelecido com base em efeitos à saúde humana.

Tabela 11. Concentrações Máximas de Agrotóxicos em água (µg/L) para consumo humano e Regulamentações Nacionais e Internacionais

Agrotóxico	Resultado (Ponto) Data Coleta	Brasil (Portaria de Consolidação nº 5) ^a	OMS ^b	Estados Unidos ^c	Austrália ^d	Nova Zelândia ^e
Carbendazim	1,1 (SETA 04600) 10/15	120 (+ Benomil)			90 (+Tiofanato metílico)	
Carbofurano	0,14 (RIPE 04250) 11/15	7		40	10	8
Dimetoato	0,018 (MOGU 02900) 6/16		6		7	8
Diuron	0,32 (SJDO 02500) 12/15; 0,28 (RIPE 04250) 08/16	90				20
Fipronil	0,11 (RIPE 04900) 08/16				0,7	
Ametrina	1,1 (SJDO 02500) – 12/15				70	
Atrazina	0,52 (RICO 02600) 11/15	2	100 (+ seus metabólitos)	3	20	2
Hexazinona	0,23 (RICO 02600) 10/15				400	400
2,4-D	7,0 (PARD 02600) - 12/15	30 (2,4-D + 2,4,5 T)	30	70	30	40
Clorpirifós	0,08 - 0,36 (RIPE 04250) Todas amostragens	30 (+ Clorpirifós-oxon)	30	10		40

Nota: ^aBrasil (2017); ^bWHO (2017a); ^cUS EPA (2018); ^dNHMRC (2018); ^eMinistry of Health (2017)

Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016.

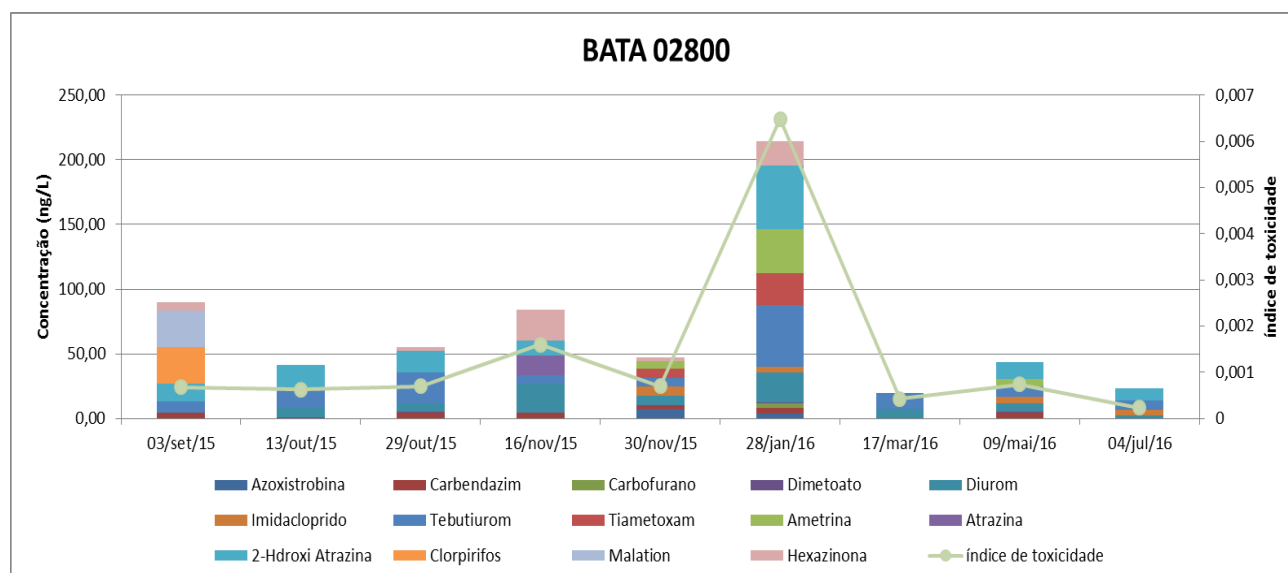
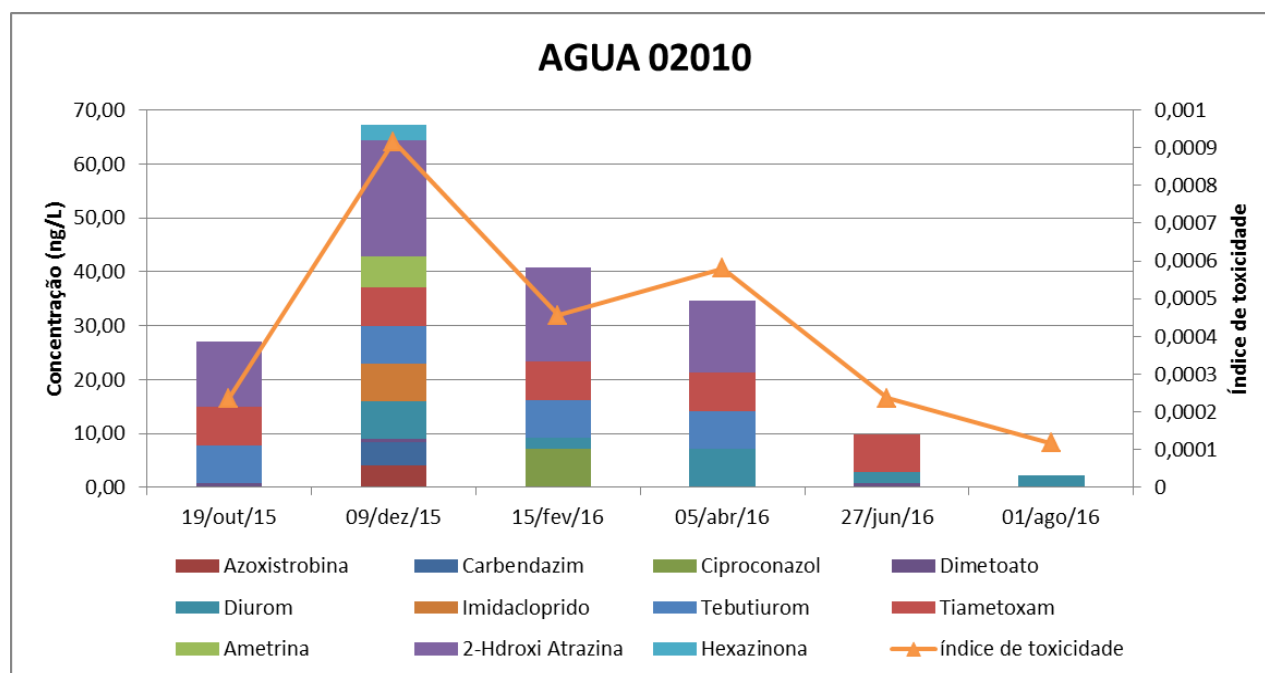


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

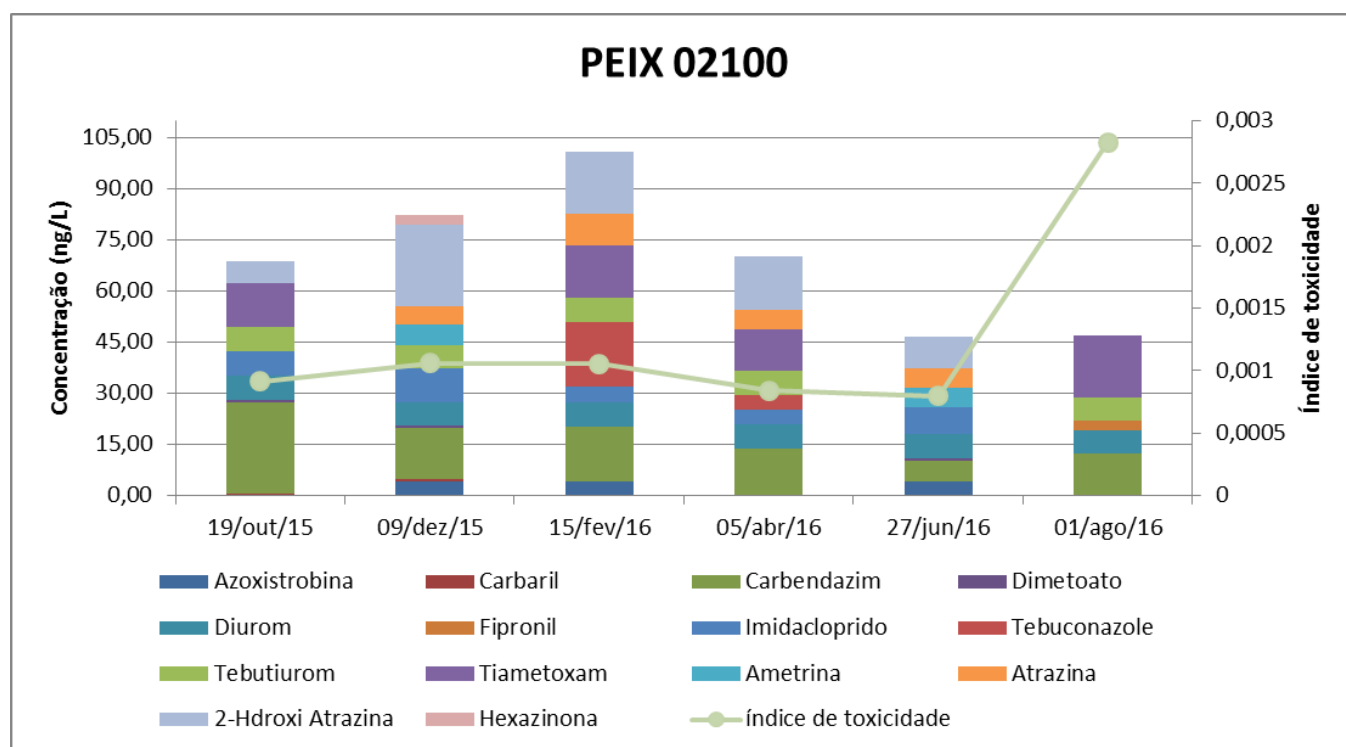
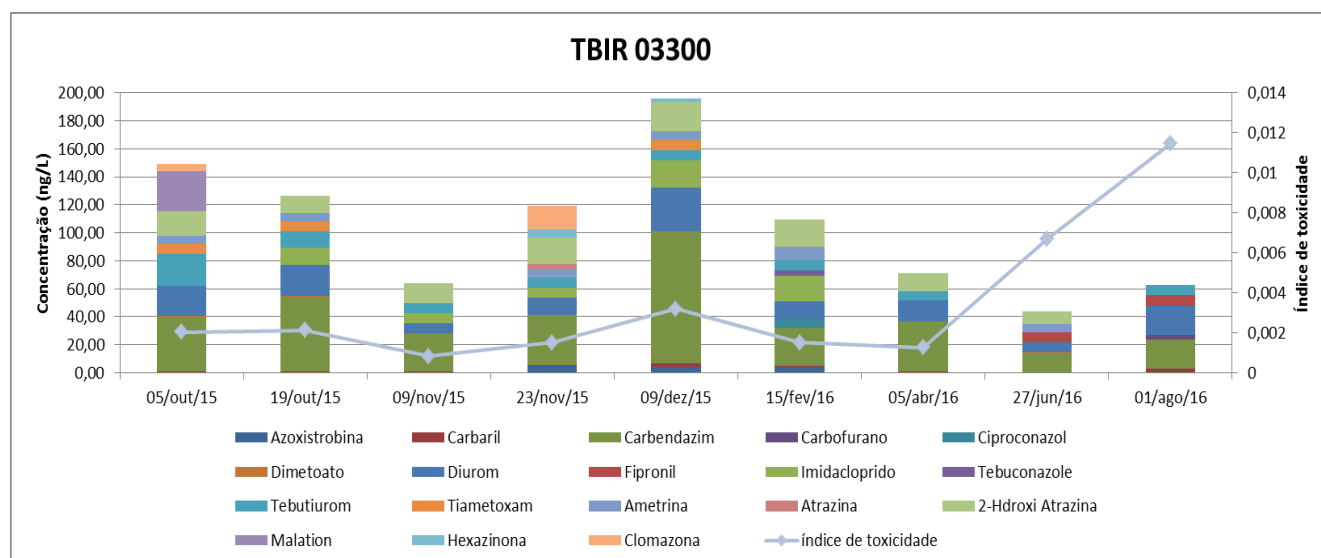


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

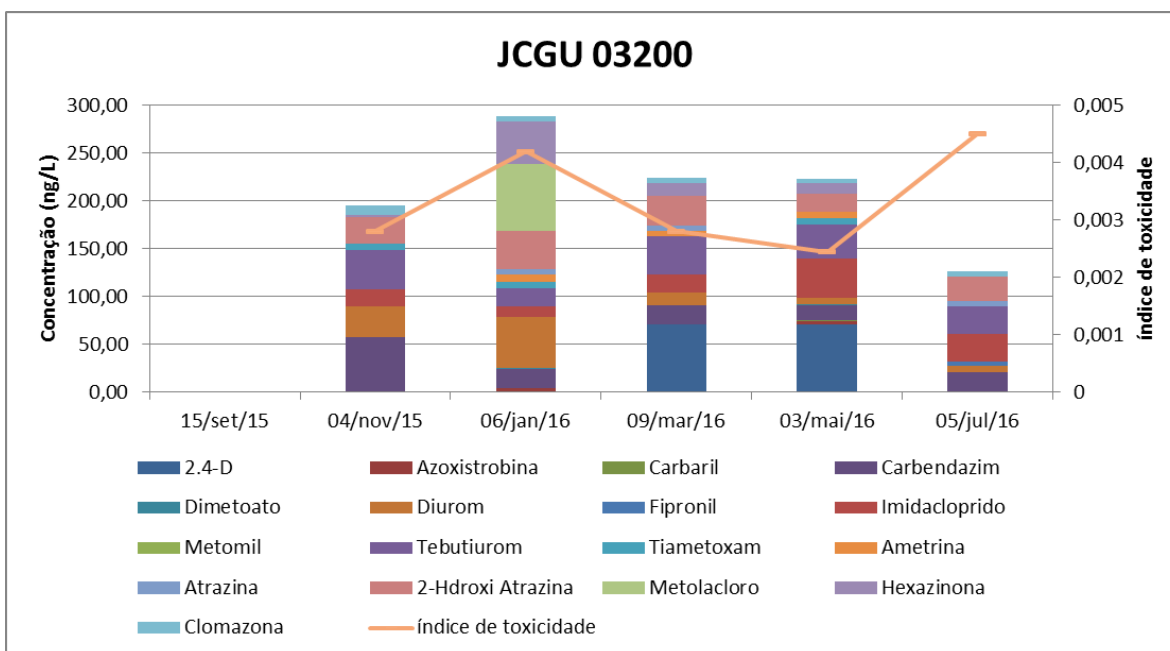
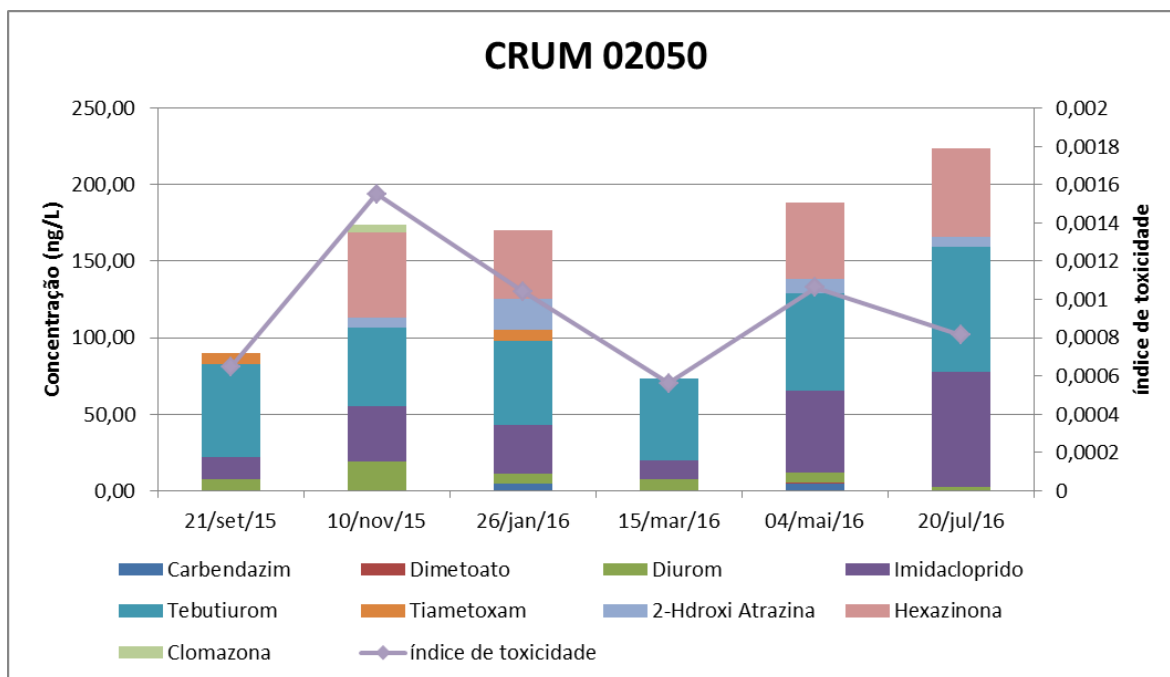


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

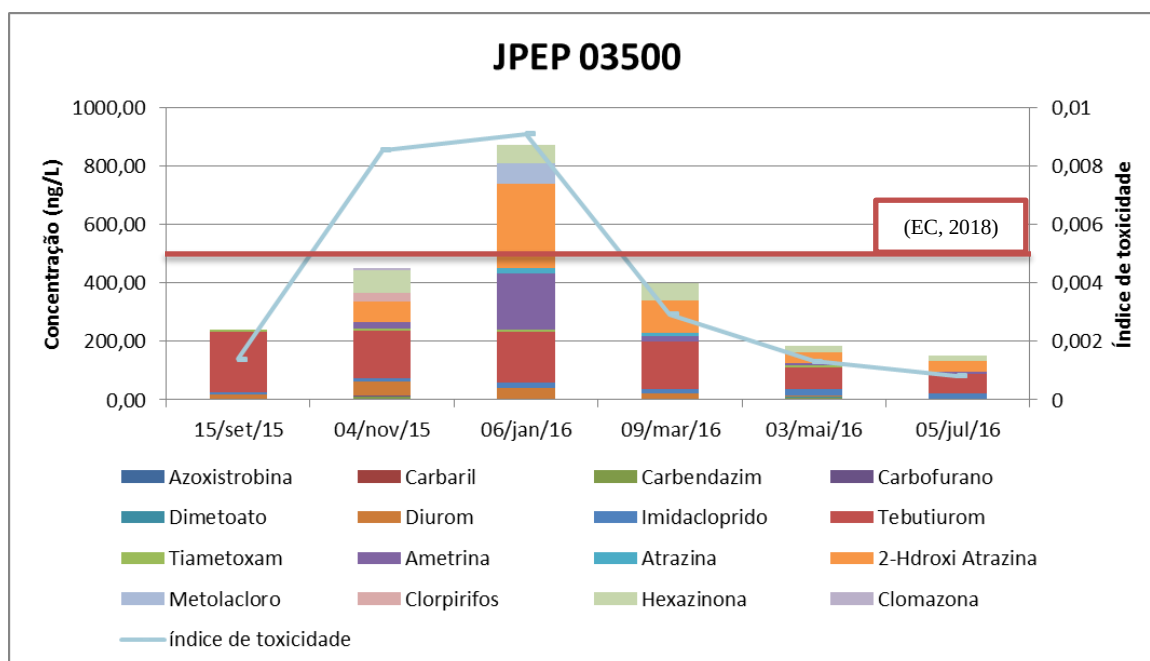
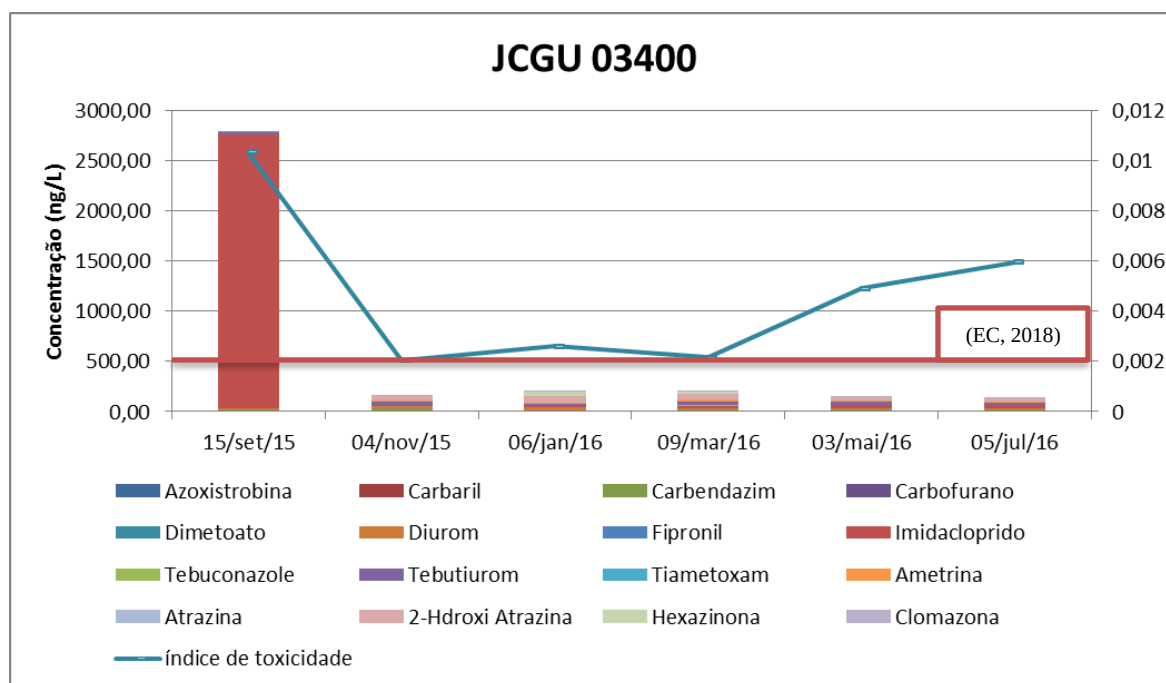


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

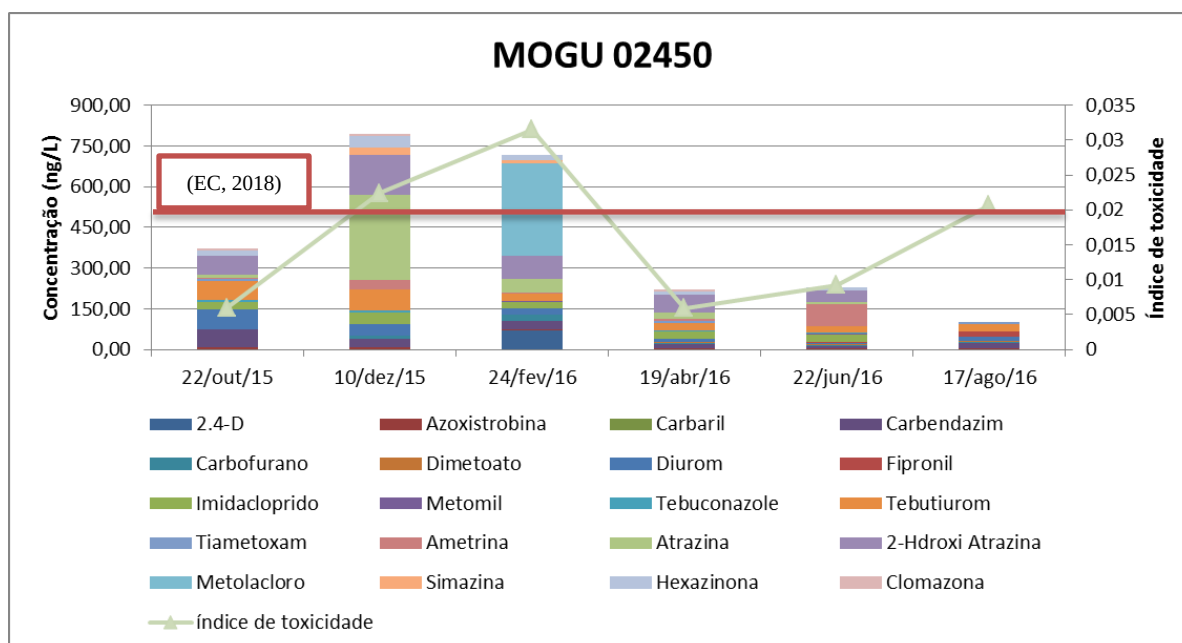
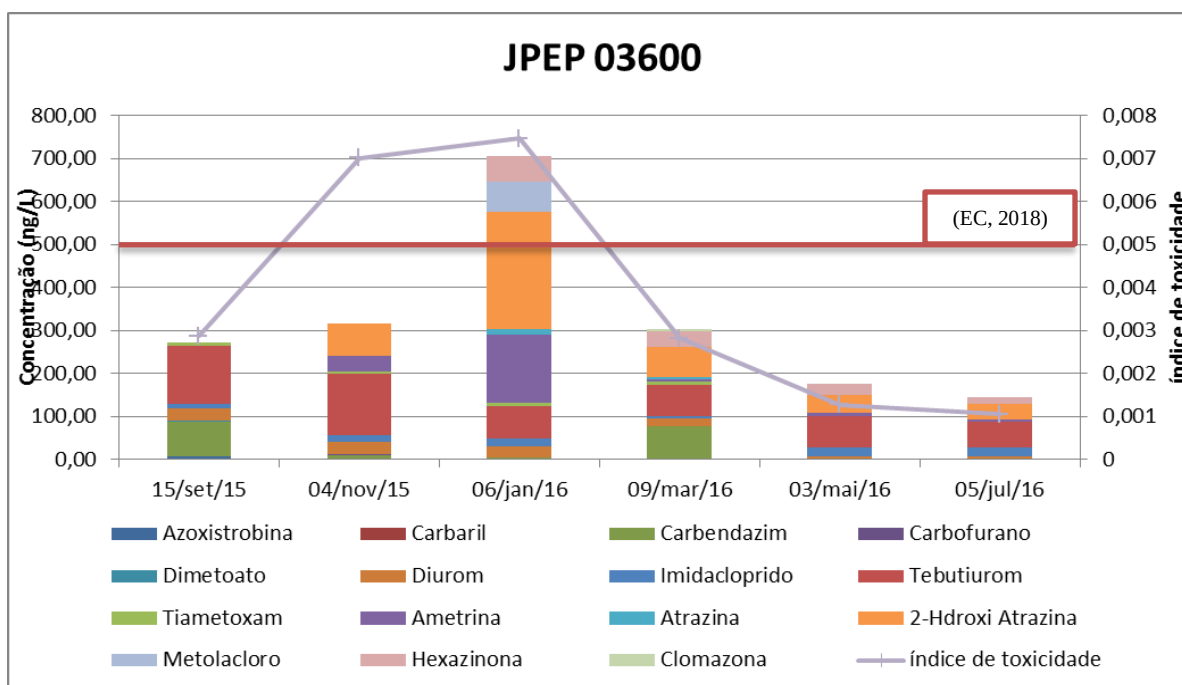


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

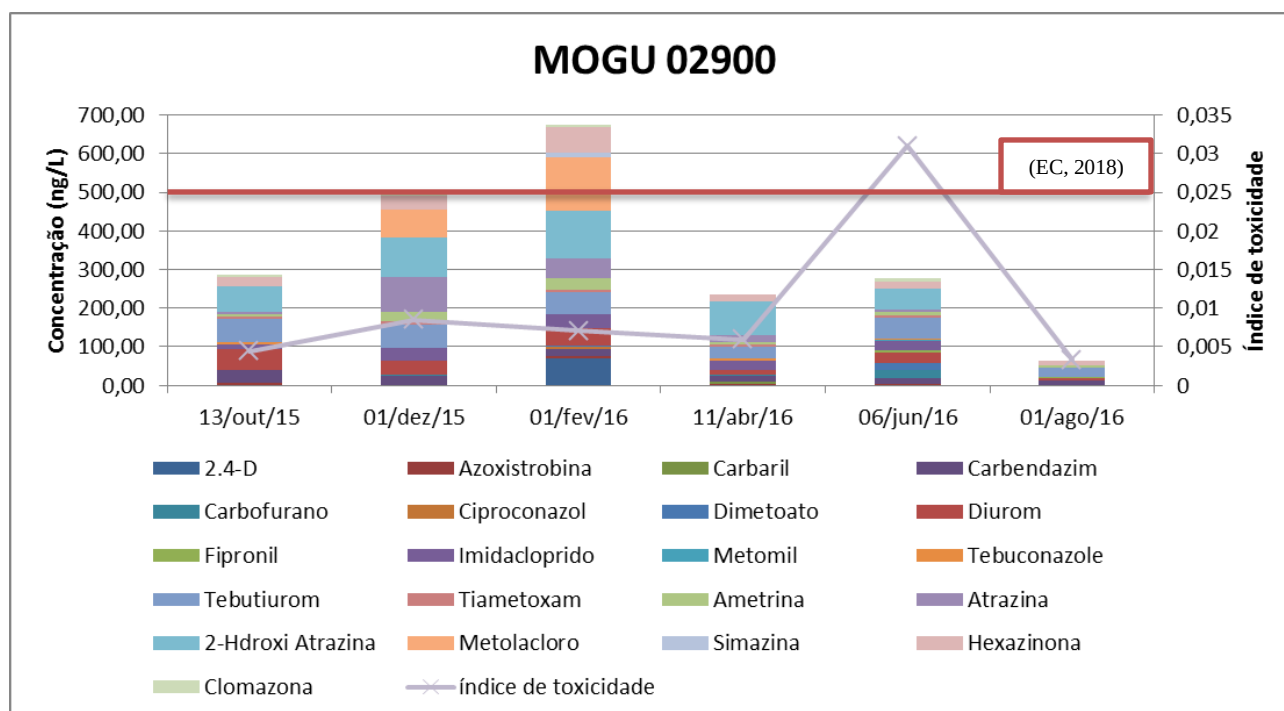
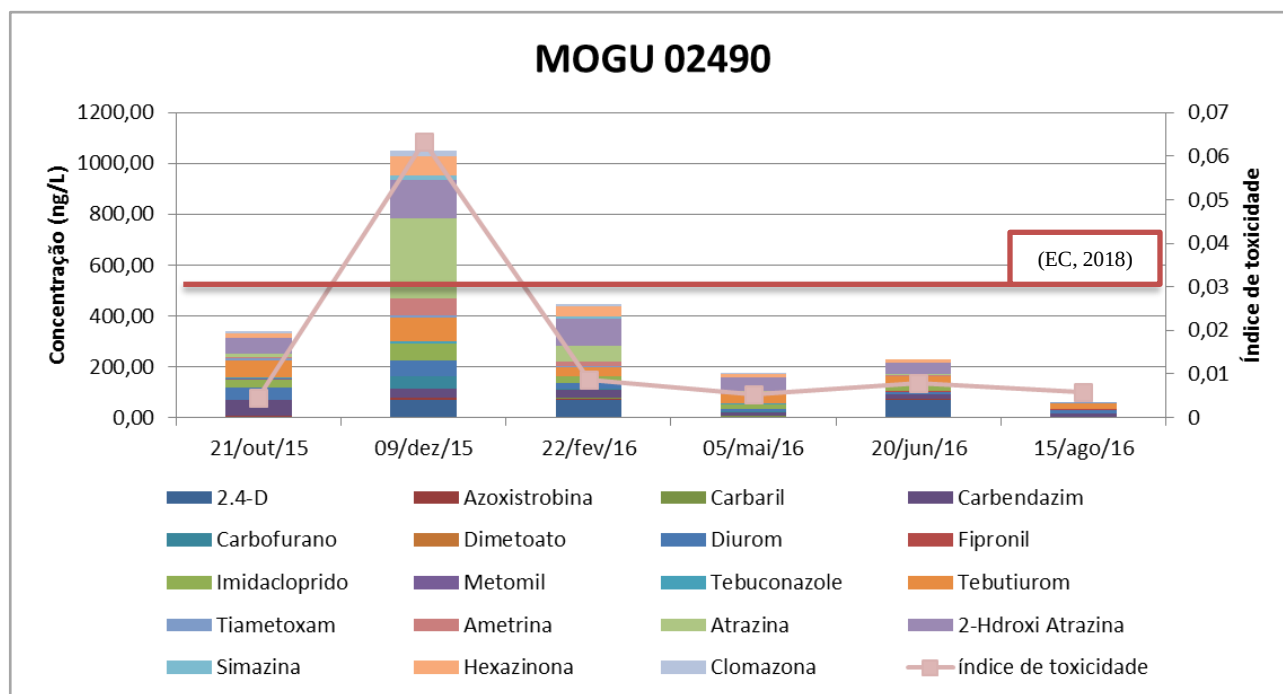


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

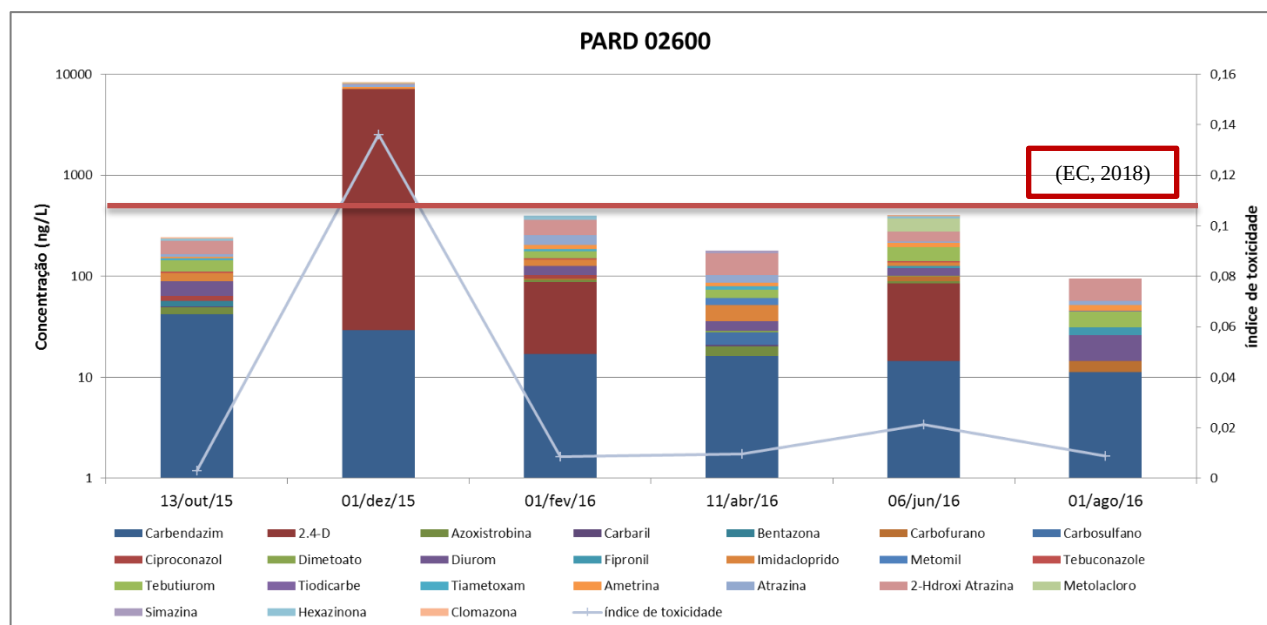
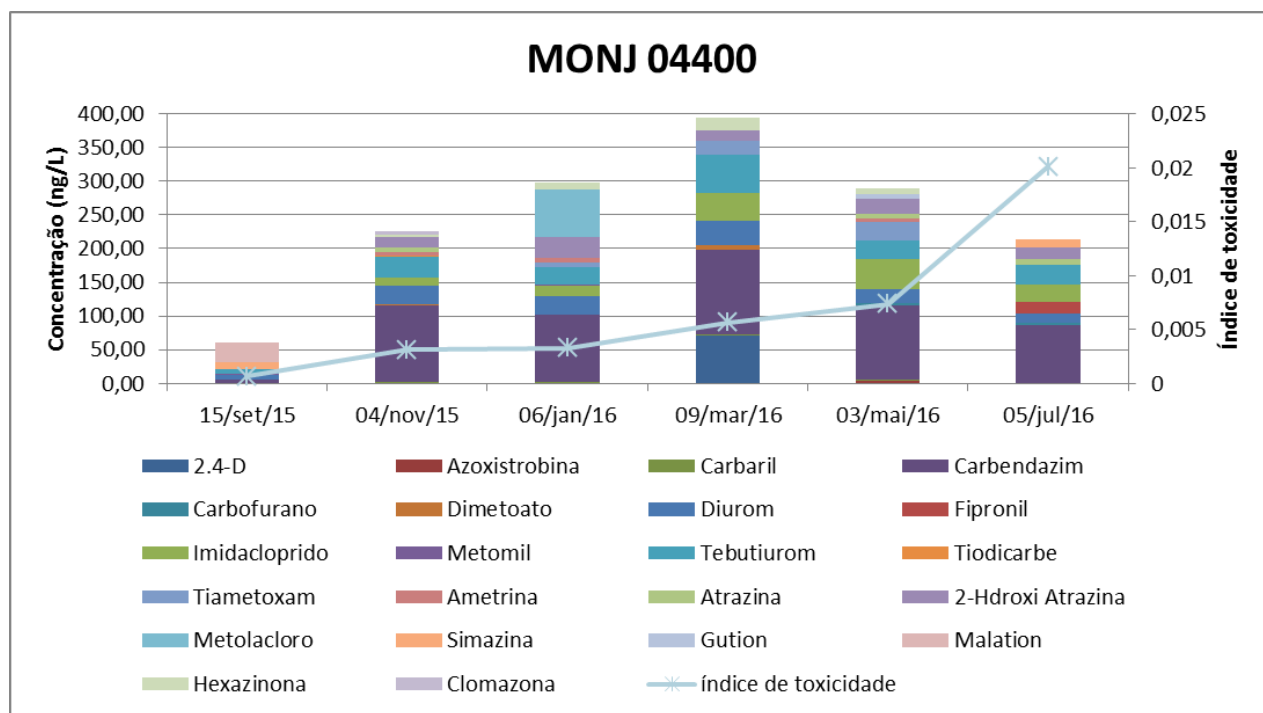


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

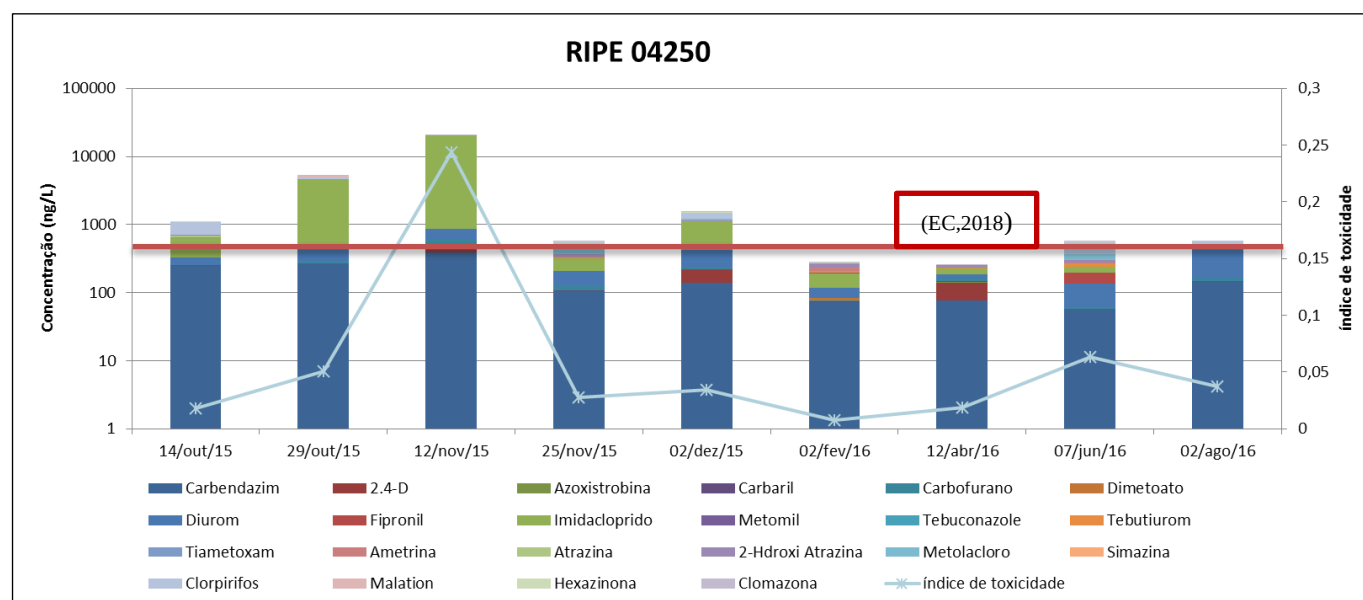
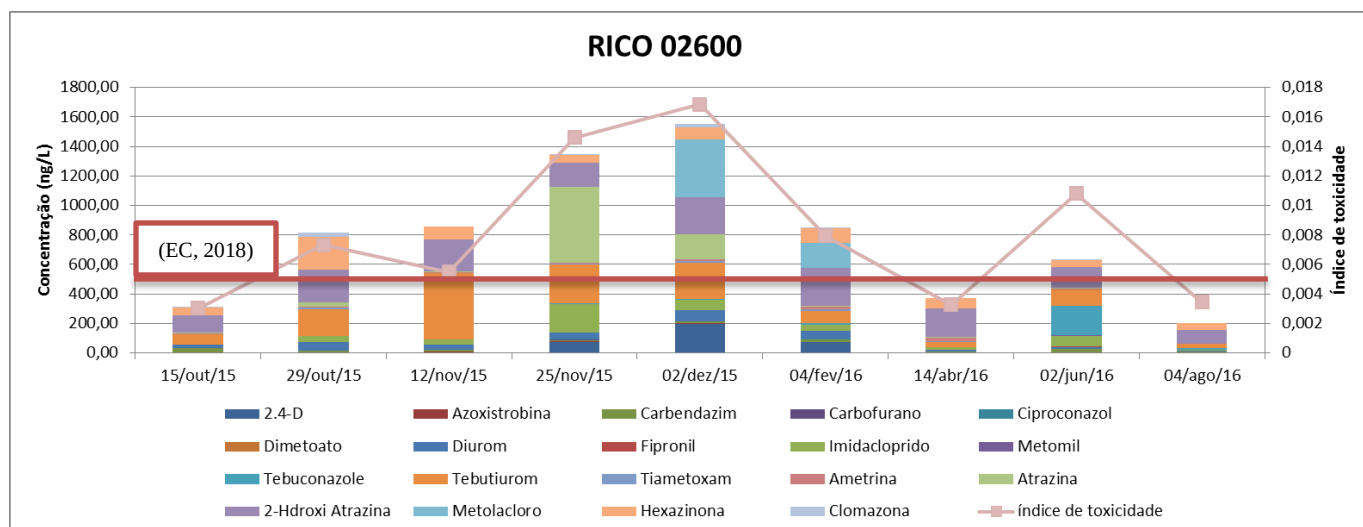


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

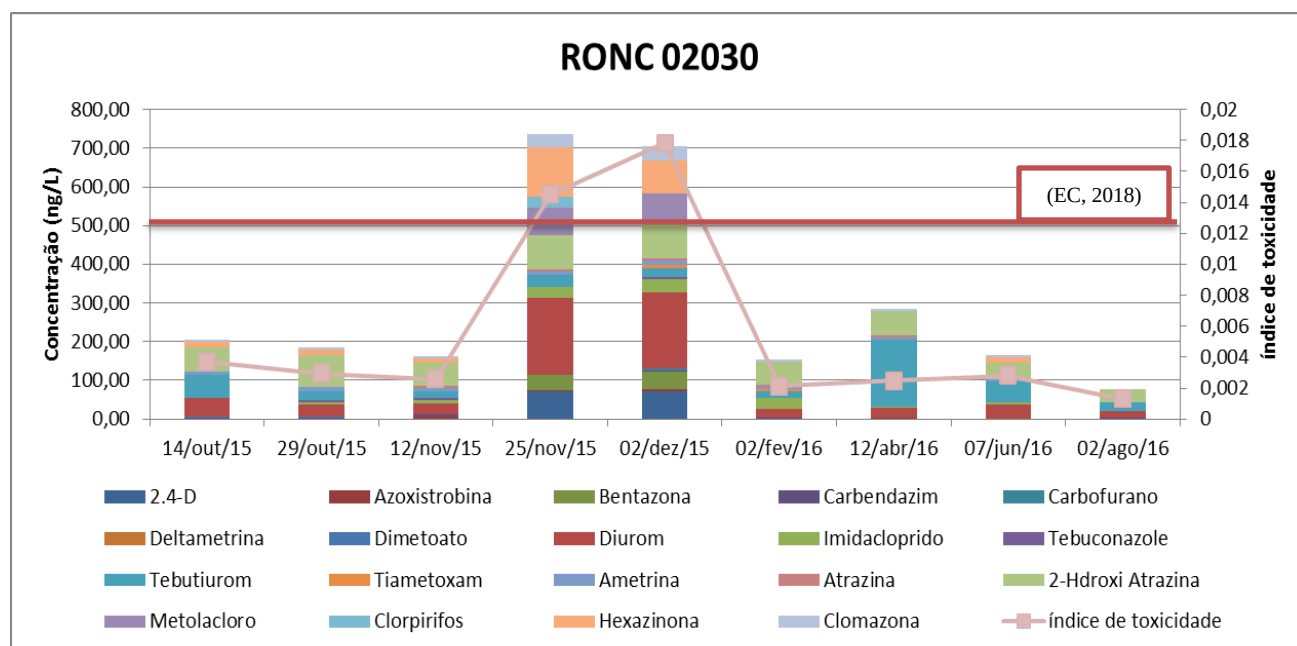
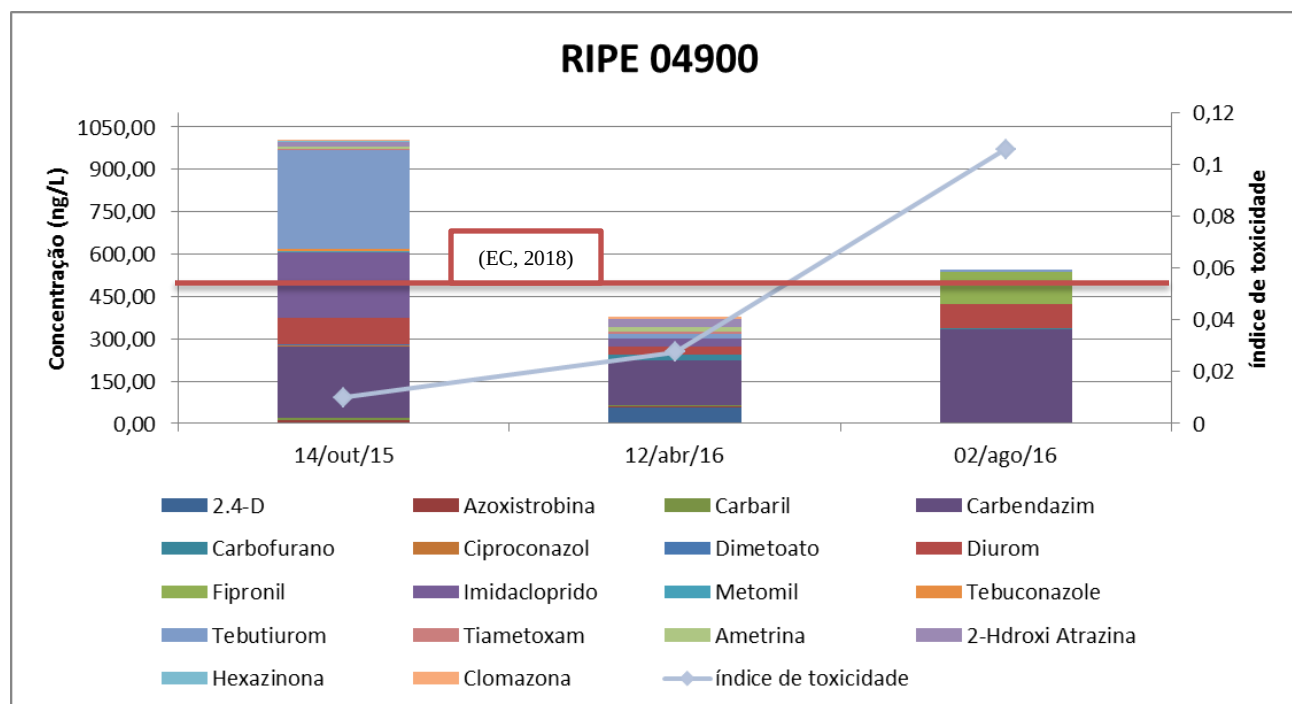


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).

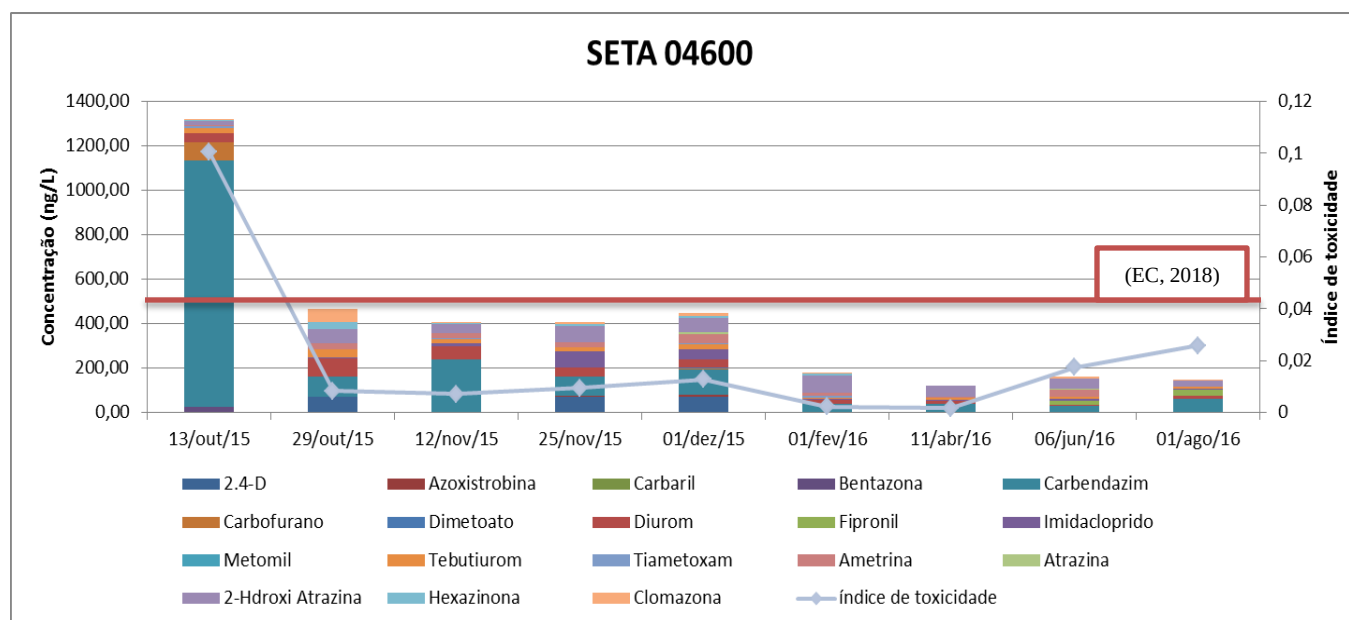
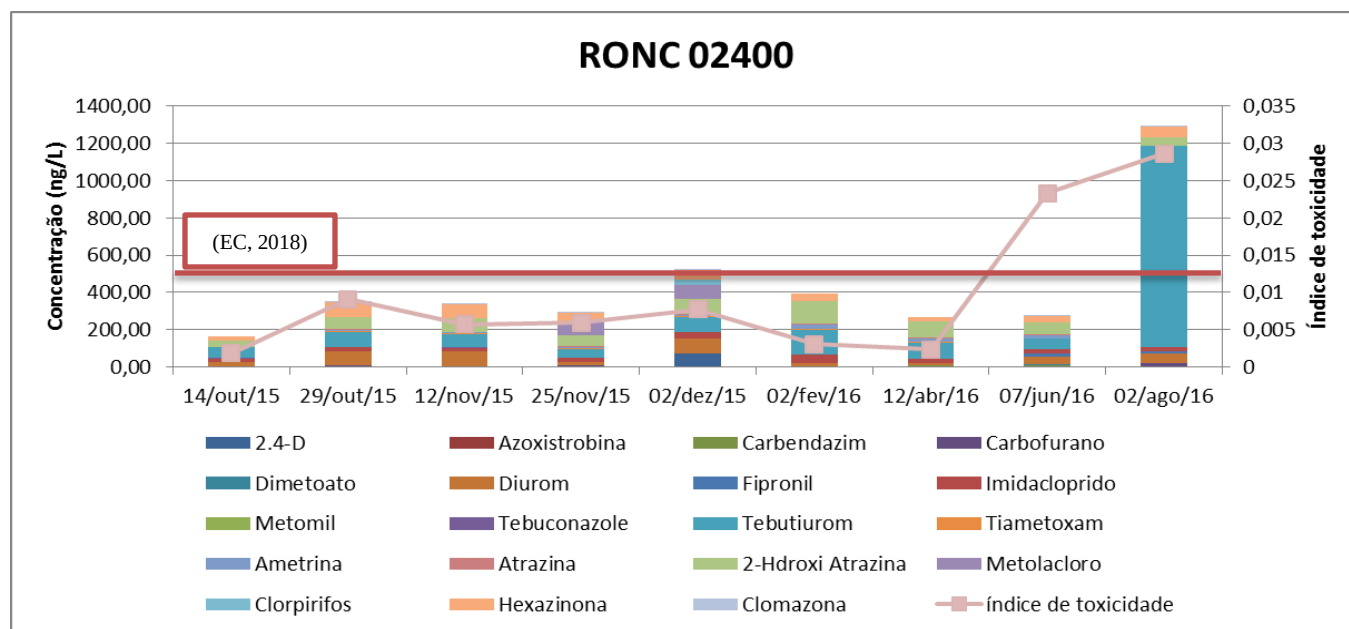
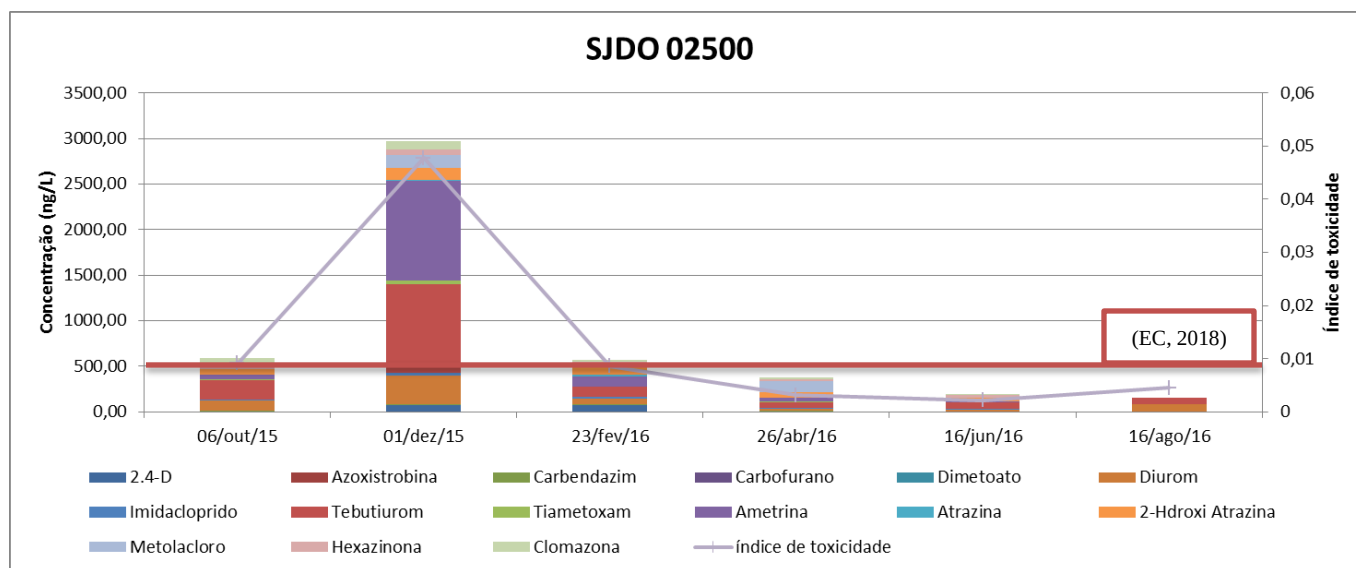


Figura 23. Concentrações dos agrotóxicos detectados em água superficial e Índice de toxicidade por ponto de coleta. São Paulo, 2015-2016 (Continuação).



A estimativa do risco à saúde humana considerando a ingestão de água superficial sem tratamento, foi feita para todos os agrotóxicos que apresentaram concentrações acima do limite de detecção, sendo que para aqueles que apresentaram valores entre LD e LQ foi atribuído o valor de $LQ/\sqrt{2}$. Foi calculado o índice de toxicidade para cada amostragem definido como:

$$\text{Índice de toxicidade} = \sum_{i=1}^n \frac{Ci}{\text{Critério}_i}$$

onde Ci é a concentração medida para o agrotóxico i e Critério_i é a concentração de referência do agrotóxico i , determinada com base na dose de referência (DRf) ou ingestão diária aceitável (IDA) (Tabela 12), considerando o seguinte cenário de exposição: peso corpóreo = 60 kg, consumo diário de água de 2L e alocação de 20% (Boye *et al*, 2019; WHO, 2017a,b). Esses dados indicam que o consumo de água dos locais avaliados não oferece risco potencial à saúde (índice de toxicidade <1) com relação à contaminação por agrotóxicos no cenário de exposição assumido (Figura 23).

Tabela 12. Dose de referência (DRf) ou ingestão diária aceitável (IDA) e critério calculado para os agrotóxicos detectados neste estudo. São Paulo. 2015-2016.

Agrotóxico	DRf ou IDA (mg/kg-dia)	Critério 10⁴(ng/L)
2,4-D	0,01 ^a	6
Azoxistrobina	0,02 ^a	12
Carbaril	0,003 ^a	1,8
Bentazona	0,1 ^a	60
Carbendazim	0,02 ^a	12
Carbofurano	0,00015 ^a	0,09
Carbosulfano	0,00015 ^a	0,09
Ciproconazol	0,01 ^a	6
Deltametrina	0,01 ^a	6
Dimetoato	0,002 ^a	1,2
Diurum	0,003 ^b	1,8
Fipronil	0,0002 ^a	0,12
Imidacloprido	0,05 ^a	30
Metomil	0,025 ^b	15
Tebuconazol	0,03 ^a	18
Tebutiurum	0,07 ^b	42
Tiodicarbe	0,03 ^a	18
Tiametoxam	0,02 ^a	12
Ametrina	0,009 ^b	5,4
Atrazina	0,02 ^b	12
2-Hdroxi-atrazina	0,02 ^{b,c}	12
Metolaclo-ro	0,1 ^b	60
Simazina	0,02 ^b	12
Clorpirifos	0,01 ^a	6
Clorpirifos-oxon	0,01 ^a	6
Malationa	0,3 ^b	180
Hexazinona	0,05 ^b	30
Clomazona	0,04 ^a	24

Nota: ^aANVISA (2019); ^bUSEPA (2018); ^cPara a 2-Hidroxi-atrazina foi adotado o DRf da atrazina

5. SEDIMENTO

A importância do sedimento reside no fato de que serve como habitat para a biota bentônica, como insetos e mexilhões, que são consumidos por peixes. O sedimento pode ser tanto uma fonte de alguns contaminantes para a água como ser um compartimento de remoção dessas substâncias presentes na água. A biota aquática faz parte da cadeia alimentar de organismos terrestres, incluindo o homem (NOWELL; CAPEL; DILEANIS, 2000).

A análise de contaminantes em sedimento e na biota aquática é uma maneira eficiente de verificar a presença de substâncias químicas hidrofóbicas no corpo d'água. As substâncias hidrofóbicas têm pouca ou nenhuma afinidade com água, são pouco solúveis em água, têm alta solubilidade em lipídios (gorduras), e uma forte tendência de se ligar à matéria orgânica no solo e sedimento. Muitas dessas substâncias são também resistentes à degradação, assim persistem por longo tempo no ambiente, podendo acumular-se no sedimento e na biota aquática, mesmo em concentrações na água tão baixas que não são detectadas usando amostragem e métodos analíticos convencionais. Historicamente, os agrotóxicos de maior preocupação em sedimento e biota aquática são os inseticidas organoclorados, como o DDT, que foram intensamente usados na agricultura, controle de cupim, programas de controle da malária nas décadas de 1940 a 1960 e em alguns locais até mais tarde (NOWELL; CAPEL; DILEANIS, 2000).

Foram coletadas 14 amostras de sedimento obtidas em 7 pontos em campanhas semestrais. Nessas amostras foram analisados 37 agrotóxicos, totalizando aproximadamente 500 análises.

Os agrotóxicos detectados nas amostras de sedimento estão apresentados na Tabela 13. Das 14 amostras de sedimento analisadas, 10 (71%) apresentaram pelo menos um agrotóxico acima do limite de detecção e 8 (57%) pelo menos um acima do limite de quantificação (Tabela 13).

Tabela 13. Ocorrência de agrotóxicos nos sedimentos dos 7 pontos de amostragem estudados.

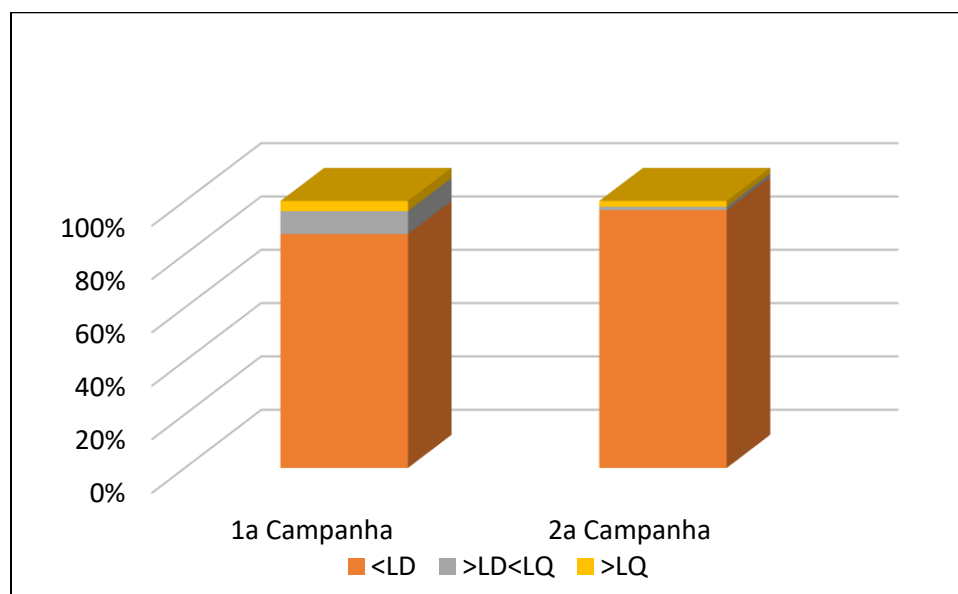
Agrotóxicos	Novembro de 2015		Maio de 2016		Concentração (ng/kg)
	>LD - <LQ	>LQ	>LD - <LQ	>LQ	
Azoxistrobina	4	0	ND	ND	>0,6 - <1,25
Carbaril	1	1	ND	ND	>0,06 - <0,13
Carbendazim	4	1	1	0	<1,25 / 1,5
Ciproconazol	1	0	ND	ND	>0,6 - < 1,25
Clorpirifós	ND	ND	1	0	>2,0 - <4,0 (µg/kg)
Diurom	3	4	1	2	<1,25 / 19,8
Fipronil	ND	ND	0	2	0,36 / 0,38
Fluazifop-p-Butil	1	0	ND	ND	>0,6 - < 1,25
Imidacloprido	0	1	ND	ND	<1,25 / 2,04
Tebuconazole	0	1	ND	ND	<1,25 / 7,83
Tebutiurum	3	0	0	1	<1,25 / 3,59
Tiametoxam	0	1	ND	ND	> 0,6 - <1,25

Entretanto, quando avaliamos os dados globais observamos que a maioria dos agrotóxicos estiveram abaixo do limite de detecção e poucas moléculas foram quantificadas (Figura 24). Este resultado pode ser explicado pelas características dos compostos analisados, que em sua maioria tinham propriedade hidrossolúvel, o que confere pouca adsorção ao sedimento e rápida degradação no corpo d'água.

No entanto, não podemos deixar de mencionar os problemas analíticos enfrentados no decorrer do projeto para essa matriz. Por exemplo, problemas de recuperação das moléculas de carbendazim, diurom e tebuconazol na primeira campanha e bentazona, carbendazim, diurom e fipronil na segunda campanha. Em decorrência dos problemas na recuperação, os resultados para essas moléculas podem estar subestimados. Também

houveram problemas metodológicos nas análises de 2,4 D, tiodicarbe e triclorfom que levaram ao cancelamento dos resultados para esses compostos. Assim, a técnica analítica empregada para análise de agrotóxicos na matriz sedimento deve ser melhor implementada.

Figura 24. Ocorrência de agrotóxicos em 7 pontos de amostragem de sedimento de recursos hídricos do estado de São Paulo nos meses de novembro de 2015 (1ª Campanha) e maio de 2016 (2ª Campanha).



LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação

Apesar dos problemas metodológicos enfrentados na análise dos sedimentos, os dados obtidos nos permitem ressaltar que todas as amostras de sedimento da primeira campanha de amostragem, realizada em novembro de 2015, foram positivas para pelo menos um agrotóxico, demonstrando novamente a influência do período de aplicação dos agrotóxicos e de chuvas na detecção dessas moléculas.

6. ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os 11 pontos de amostragem semestral de água subterrânea estão localizados na zona rural, com exceção dos pontos BA5013Z que está localizado em área periurbana e o ponto BA0076P que está em área urbana. Um total de 877 análises foram realizadas nas 22 amostras de água subterrânea para os 41 agrotóxicos estudados, no período de setembro de 2015 a maio de 2016. Em 846 análises (96,47%) os resultados estiveram abaixo do limite de detecção para essas substâncias, 21 (2,39%) apresentaram concentrações entre os limites de detecção e quantificação e apenas 10 (1,14%) apresentaram concentrações acima do limite de quantificação (Tabela 14).

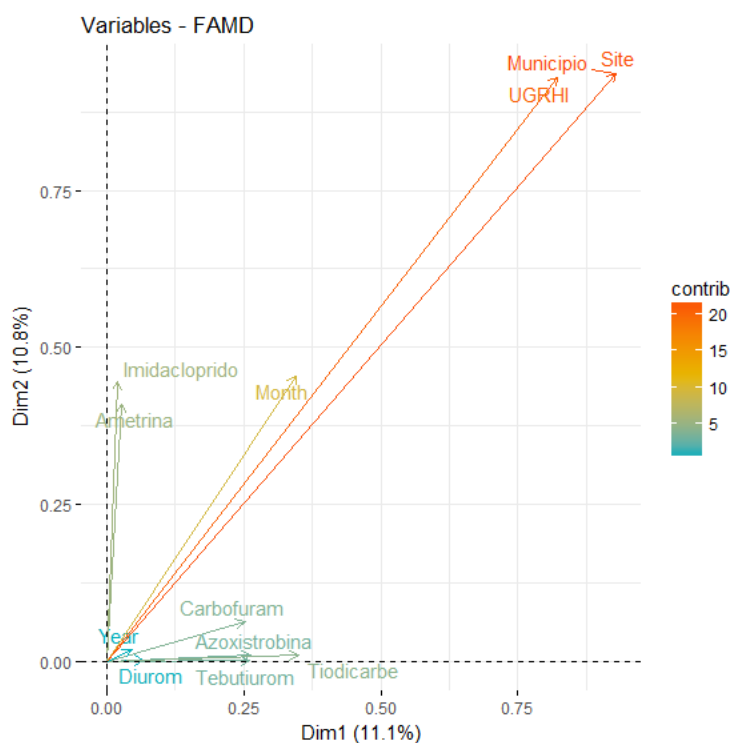
No primeiro semestre de 2016, 5 pontos apresentaram resultados negativos. Já o ponto GU5017Z, Ribeirão Bonito, apresentou concentrações de tebutiurum de 184,0 ng/L em 22/10/2015 e 107,1 ng/L em 20/04/2016. Verificou-se a presença de tiodicarbe em níveis quantificáveis em 7 pontos de amostragem em 2015 e em um ponto em 2016 (Tabela 14).

Tabela 14. Ocorrência de agrotóxicos em água subterrânea

Agrotóxico	2º Semestre 2015		1º Semestre 2016		Concentração (ng/L)
	>LD - <LQ	>LQ	>LD - <LQ	>LQ	
Azoxistrobina	2	0	1	0	>4,0 - <10,0
Ametrina	ND	ND	2	0	> 2,5 - <8,3
Atrazina	ND	ND	2	0	>2,4 - <7,9
Carbendazim	ND	ND	1	0	>1,5 - <10,0
Carbofurano	4	0	1	0	>1,4 - <4,6
Diurom	1	0	3	0	>5,0 - <10
Tebutiurum	0	1	0	1	184,0 / 107,1
Tiodicarbe	4	7	1	1	1,7 – 3,4 (>0,6 - <1,0)

Assim como verificado na água superficial, em água subterrânea o local (site)/UGRHI e município apresentaram a maior contribuição relativa (Figura 25).

Figura 25. Contribuição das variáveis na análise fatorial para dados mistos (FAMD) – Água Subterrânea



A distribuição das amostras segundo a sua projeção nas duas primeiras componentes principais (Dim1 e Dim2) está apresentada na Figura 26. As amostras numeradas de 19, 22, 11, 3, 17 e 6 se diferenciaram das demais. A Figura 27 deixa evidente o comportamento das variáveis na Figura 25 que praticamente alinha Município com UGRHI e Site, isto se deve ao pequeno número de locais amostrados e da periodicidade semestral das coletas.

Figura 26. Contribuição das amostras individuais nos fatores mistos – Água Subterrânea

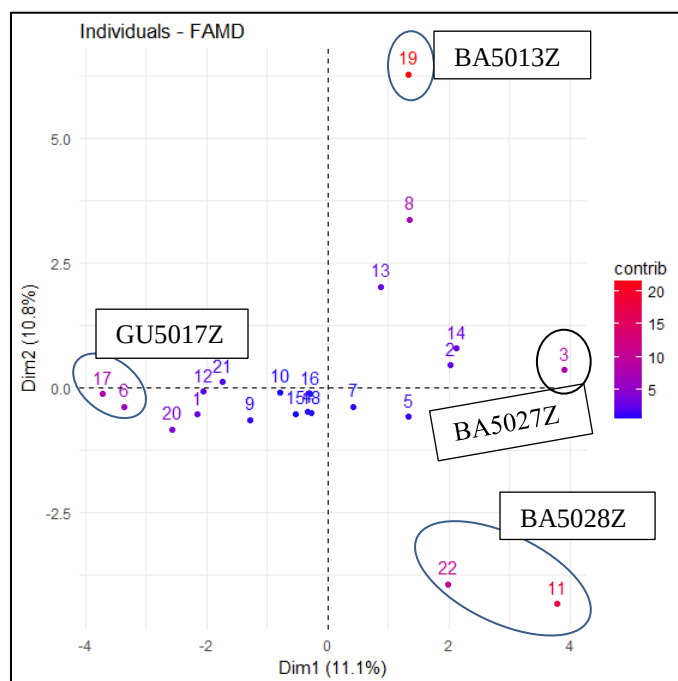
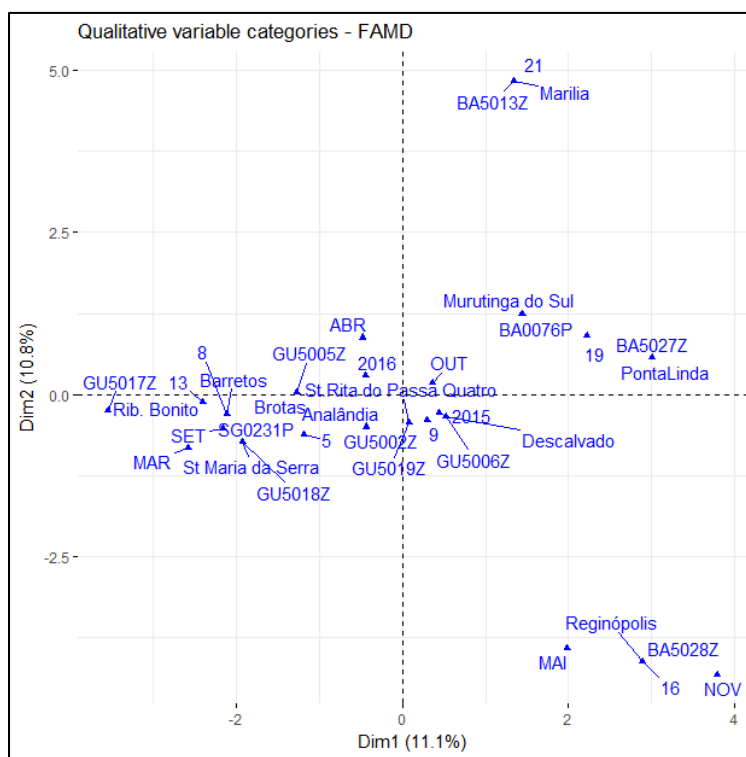


Figura 27. Distribuição das variáveis quantitativas nas componentes principais – Água Subterrânea



Como relatado anteriormente, o ponto GU5017Z, Ribeirão Bonito apresentou níveis quantificáveis de tebutiuram nas duas amostragens de água subterrânea (amostras 6 e 17). A amostra 3 coletada no ponto BA5027Z apresentou a maior concentração de tiodicarbe em outubro de 2015 (3,4 ng/L) enquanto que a amostra 19 coletada no ponto BA5013Z em abril de 2016 foi a única que apresentou níveis quantificáveis de tiodicarbe (1,7 ng/L)

7. CONCLUSÕES

- Dos 41 agrotóxicos avaliados, 14 não foram detectados nas amostras de água e sedimento analisadas, entre eles os agrotóxicos banidos: demeton S, metamidofós, paration e triclorfom.
- Em águas superficiais a frequência de detecção dos agrotóxicos estudados esteve na ordem de 25%, sendo que desses 15% foram quantificados. Das 123 amostras analisadas apenas duas foram negativas para todos os agrotóxicos testados.
- Os agrotóxicos 2-hidroxi-atrazina, diurom, carbendazim, imidacloprido, hexazinona e tebutiuron foram detectados em mais de 80% (99,1 a 82,1%) das amostras de águas superficiais analisadas bimestralmente, tendo sido quantificados em mais de 66% das amostras.
- As UGRHIs 4 e 9, localizadas nas regiões em processo de industrialização no Estado de São Paulo (Municípios de Ribeirão Preto, Pontal, Porto Ferreira, Santa Rita do Passa Quatro, Pitangueiras, Jaboticabal, Luiz Antônio e Sertãozinho), foram as que apresentaram pontos de coleta com maior frequência de detecção e quantificação dos agrotóxicos. Os pontos RICO 02600 (Ribeirão Preto na captação de Jaboticabal) e RIPE 04250 (Ponte próxima da Fazenda Brejinho, na Rod. Vicinal Bonfim Paulista/Cravinhos) excederam em mais de 65% das campanhas de coleta a concentração total de agrotóxicos de 0,5 µg/L, valor máximo estabelecido pela Comunidade Européia para água de consumo humano.
- Os resultados demonstraram uma tendência de maior frequência de detecção dos agrotóxicos no período de novembro/2015 a fevereiro/2016, possivelmente associado ao período de aplicação dos agrotóxicos e de chuvas.
- As campanhas intensificadas foram as que apresentaram as maiores concentrações dos agrotóxicos estudados, e seguiram o padrão observado nas campanhas bimestrais quanto aos agrotóxicos mais frequentes.
- Valores acima de critérios nacionais e internacionais para proteção da vida aquática foram detectados para os agrotóxicos 2,4-D, clorpirifós, fipronil, imidacloprido e malationa.

- O ponto RIPE 04250 foi o que apresentou maior número de não conformidades frente aos critérios de qualidade de água para proteção da vida aquática.
- As concentrações de agrotóxicos detectadas nas amostras de água não representam risco a saúde humana para consumo.
- Nas duas campanhas de sedimento, pelo menos um agrotóxico esteve presente em 10 das 14 amostras analisadas (71 %); entretanto, a frequência de ocorrência dos agrotóxicos estudados esteve abaixo de 10%, valores inferiores ao observado para águas superficiais.
- Problemas na recuperação de alguns agrotóxicos como a bentazona, carbendazim, diurom, fipronil e tebuconazol na matriz de sedimento podem ter levado a resultados subestimados para essas moléculas.
- Os agrotóxicos quantificados na matriz de sedimento foram o carbendazim, diurom, fipronil, imidacloprido, tebuconalose e tebutiurum.
- Todas as amostras de sedimento da primeira campanha de amostragem, realizada em novembro de 2015, foram positivas para pelo menos um agrotóxico, demonstrando novamente a influência do período de aplicação dos agrotóxicos e de chuvas na detecção dessas moléculas.
- A frequência de detecção de agrotóxicos nos pontos de água subterrânea estudados foi baixa, destacando-se apenas a detecção de tiodicarbe e tebutiurum.
- Os dados obtidos demonstram a necessidade de se rever a estratégia de monitoramento de agrotóxicos na rede de monitoramento da qualidade da água da CETESB e em estudos relativos a contaminação de águas por esses compostos.
- O diagnóstico das UGRHIs selecionadas nesse estudo fornecerá subsídios técnicos para os Relatórios de Situação e os Planos de Gestão de Bacias do Estado nessas regiões, quanto a ocorrência dos 41 agrotóxicos avaliados.
- Os resultados do presente estudo devem apoiar a tomada de decisões das autoridades da área de saúde, meio ambiente e agricultura quanto a gestão da contaminação ambiental por agrotóxicos.

8. RECOMENDAÇÕES

- Aprimorar a metodologia de detecção de agrotóxicos por LC-MS/MS para matrizes sólidas.
- Empreender esforços para a obtenção de recursos técnicos e financeiros na implantação de análises de glifosato nos laboratórios de química orgânica da CETESB.
- Aprofundar o tratamento estatístico dos dados obtidos no projeto quanto a sazonalidade e correlação com índices pluviométricos.
- Avaliar com maior detalhe a influência das áreas agrícolas no aporte de agrotóxicos para os recursos hídricos, correlacionado com as concentrações dos agrotóxicos detectados.
- Desenhar estudos semelhantes a esse para outras UGRHIs do Estado.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA FAPESP. Contribuição da FAPESP ao desenvolvimento da agricultura no Estado de São Paulo. agencia.fapesp.br/24008.

ALBUQUERQUE, A. F.; RIBEIRO, J. S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, A. J. A.; MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A. **Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review.**: Environmental Science Processes Impacts, v. 18, p. 779-787, 2016. DOI: 10.1039/c6em00268d.

ALDER, L.; GREULICH, K.; KEMPE, G.; VLETH, B. Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS/MS? **Mass Spectrometry Reviews**, v.25, p. 838-865, 2006. DOI: 10.1002/mas.20091.

ANDRADE, J.M.F; DINIZ, K.M. **Impactos ambientais da agroindústria da cana-de-açúcar: subsídios para a gestão.** Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2007. 131p.

ANVISA. Resolução RDC nº 37, de 16 de agosto de 2010. Regulamento técnico para o ingrediente ativo Triclorfom em decorrência da reavaliação toxicológica. **Diário Oficial [da] União**, Poder Executivo, Brasília, n. 158, 18 ago. 2010. Seção 1, p. 46-47. Disponível em: <http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=46&data=18/08/2010>. Acesso em: ago. 2019.

ANVISA. **Regularização de Produtos** – Agrotóxicos. Monografias de agrotóxicos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>. Acesso em: ago. 2019.

- ARMAS, E.D. et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Quím. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.
- BAUGROS, J. B.; GIROUD, B.; DESSALCES, G.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; CREN-OLIVÉ, C. Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 607, p. 191-203, 2008. DOI: 10.1016/j.aca.2007.11.036.
- BOYE, K. *et al.* Long-term Data from the Swedish National Environmental Monitoring Program of Pesticides in Surface Waters. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, n. 4, p. 1109-1119, 2019. DOI:10.2134/jeq2019.02.0056.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, nº 53, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: set. 2019.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, nº 66, 07 abr. 2008. Seção 1, p. 66-68. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em: set. 2019.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Anexo XX. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Origem: PRT MS/GM 2914/2011). **Diário Oficial [da] União**, Poder Executivo, Brasília, n. 190, 03 out. 2017. Suplemento, p. 443-449. Disponível em:

<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=03/10/2017&jornal=1040&pagina=443&totalArquivos=716>. Acesso em: ago. 2019.

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

CAMARA, M. R. G.; CALDARELLI, C. E. Expansão canavieira e o uso da terra no estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, v. 30, n. 88, p. 93-116, 2016. DOI: 10.1590/S0103-40142016.30880008.

CAPPELINI, L. T. D. **Determinação Multirresíduos de Pesticidas em Água por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Ênfase em Detecção por Espectrometria de Massas e Novos Solventes para Extração em Fase Sólida**. Dissertação de Mestrado. 83p. Universidade de São Paulo. 2008.

CARVALHO, J. J.; JERÓNIMO, P. C. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F. Evaluation of multiresidue method for measuring fourteen chemical groups of pesticides in water by use of LC-MS-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 392, p.955-968, 2008. DOI:10.1007/s00216-008-2328-x.

CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. PROTOCOL. Canadian Environmental Quality Guidelines. CCME, 37p., 2007.

CENTER FOR DRUG EVALUATION AND RESEARCH (CDER). **Reviewer Guidance – Validation of Chromatographic Methods**, US FDA, 1994.

CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Org. BRANDÃO, C. J.; BOTELHO, M.

J. C.; SATO, M. I. Z.; LAMPARELLI, M. C. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA. 2011. 325p.

CGVAM (COORDENAÇÃO GERAL DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE AMBIENTAL). Relatório: Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos em São Paulo. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador – SVS/MS. 2015.14 p. Disponível em: <http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2015/julho/08/Relat--rio-S--o-Paulo.pdf>. Acesso em: set. 2019.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

CRISCUOLO, C. et al. **Dinâmica de uso e cobertura das terras na Região Nordeste do Estado de São Paulo**. Campinas: EMBRAPA Monitoramento por Satélite, 2005. 68p. (Documentos, 45).

DEMOLINER, A. **Otimização e validação de metodologia analítica empregando SPE e LC-ESI-MS/MS para determinação de multiclasses de agrotóxicos e metabólitos em água de superfície e de abastecimento público**. Dissertação de Mestrado. 130p. Universidade Federal do Rio Grande. 2008.

EC. European Commission. **Annexes to the Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption (recast)**. Bruxelas, 2018. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:8c5065b2-074f-11e8-b8f5-01aa75ed71a1.0016.02/DOC_2&format=PDF. Acesso em: set. 2019

EMBRAPA. **Plantios de cana-de-açúcar crescem em áreas de citricultura em São Paulo**. Notícias, Geotecnologia. 17.06.2015. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária,

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3394545/plantios-de-cana-de-acucar-crescem-em-areas-de-citricultura-em-sao-paulo>. Acesso em: set. 2019.

EPI Suite™ – **Estimation Program Interface**. United States Environmental Protection Agency. Washington: US EPA.

EURACHEM. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. Laboratory of the Government Chemist, Londres, Third Edition, 2012.

FERREIRA, C.R.R.P.; VEGRO, C.L.R.; CAMARGO, M.L.B. Defensivos agrícolas: rumo a uma retomada sustentável. **Análises e Indicadores de Agronegócio**, v. 3, n. 2, 2008.

FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. **Principles and practice of analytical chemistry**. Fifth edition. Blackwell Science Ltd, 2000.

GLERIANI, J.M. **Concordância da aptidão agrícola das terras do Estado de São Paulo elaborada nos anos setenta com os dados do Censo Agropecuário do IBGE Ano 95/96**. INPE, 2000. 33p. Disponível em: <http://www.dpi.inpe.br/cursos/ser300/Trabalhos/marinaldo.pdf>. Acesso em: set. 2019.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). LEVANTAMENTO SISTEMÁTICO DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA (LSPA). Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil. Levant. Sistem. **Prod. Agríc.** .30 n.1 p.1-81. janeiro. 2017a. Rio de Janeiro . ISSN 0103-443X. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/6/lspa_pesq_2017_jan.pdf Acesso em: 01 de maio de 2018

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **A Geografia da Cana-de-açúcar**. Dinâmica Territorial da Produção Agropecuária. 2017b. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/apps/dinamica_agropecuaria. Acesso em: set. 2019.

INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL). **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008. Revisão 2, 2007.

ISPRA (ISTITUTO SUPERIORE PER LA PROTEZIONE E LA RICERCA AMBIENTALE). **Definizione di liste di priorità per i fitofarmaci nella progettazione del monitoraggio delle acque di cui al D. Lgs 152/2006 e s.m.i.** Manual e Linee Guida, 71/2011. Roma, 2011

INVESTE SÃO PAULO (AGENCIA PAULISTA DE PROMOÇÃO DE INVESTIMENTOS E COMPETIVIDADE). Cana-de-açúcar. São Paulo. 2018. Disponível em: <http://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar>. Acesso em: set. 2019.

JIN, B.H.; XIAO, F.; CHEN, B.; CHEN, P.J.; XIE, L.Q. Simultaneous determination of 42 organic chemicals in bottled water by combining C18 extraction disk with GC-MS and LC-MS/MS technique. **J. Water and Health**, v. 8, n. 1, p. 116-125, 2010. DOI:10.2166/wh.2009.104.

KUSTER, M.; DE ALDA, M. L.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography – tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters. **Journal of Chromatography A**. v. 1216, p. 520-529, 2009.

LAITINEN, H. A.; HARRIS, W. E. **Chemical Analysis – An Advanced Text and Reference**. Second edition. McGraw-Hill Book Company, 1975.

- LEHOTARY, S.J.; MAOTVSKA, K.; LIGHTFIELD, A.R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. **J. AOAC Int.**, v. 88, n. 2, p. 615-629, 2005.
- LEWIS, K.A., TZILIVAKIS, J., WARNER, D. AND GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, 22(4): 1050-1064. 2016. DOI:10.1080/10807039.2015.1133242
- MÁRIO JÚNIOR, R. J. **Identificação dos agrotóxicos prioritários para vigilância da água de consumo humano no Estado de São Paulo**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- MARQUES, M.N.; COTRIM, M.B.; PIRES, M.A.F. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1171-1178, 2007.
- MARTINS, G. **Determinação de resíduo de pesticidas em solo de lavoura de arroz irrigado empregando QuEChERS Modificado e LC-MS/MS**. 2010. 129p. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2010.
- MONTAGNER, C.C, VIDAL, C.; ACAYABA, R.D.; JARDIM, W.F.; JARDIM, I.C.S.F.; UMBUZEIRO, G.A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of Sao Paulo (Brazil). **Anal. Methods**, v. 6, p. 6668–6677, 2014. DOI: 10.1039/C4AY00782D.
- MINISTRY OF HEALTH. **Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand (3rd ed)**. Wellington: Ministry of Health, 2017. Disponível em: <https://www.health.govt.nz/publication/guidelines-drinking-water-quality-management-new-zealand>. Acesso em: ago. 2019.

- MONTEIRO, R.T.R.; ARMAS, E.D.; QUEIROZ, S.C.N. Lixiviação e contaminação das águas do rio Corumbataí por herbicidas. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 26. Ouro Preto, 2008. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/16101> , Acesso em: 05 out. 2018.
- NHMRC. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia. **NRMMC (2011) Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy**. Canberra, 2018.
- NOLLET, L. M. L.; RATHORE, H. S. **Handbook of Pesticides** – Methods of Pesticides Residues Analysis. CRC Press, 2010.
- NOWELL, L.H.; CAPEL, P.D.; DILEANIS, P.D. **Pesticides in stream sediment and aquatic biota**—Current understanding of distribution and major influences. Sacramento: U.S. Geological Survey, 2000. 4p. Disponível em: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/fs09200>. Acesso em: ago. 2019. (Fact Sheet 2000–0092)
- OLIVETTE, M.P.A. et al. Uso do solo agrícola paulista e sua distribuição regional, 1990-2001. **Informações Econômicas**, v. 33, n. 10, p. 41-77, 2003.
- PAES, C. M. D. **Desenvolvimento de método lc/ms/ms para análise multirresíduo de agrotóxicos em café**. 2012. 110 p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- PASCUAL AGUILAR, J. A., ANDREU, V., CAMPO, J., PICÓ, Y., & MASIÁ, A. Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes. **Science of the Total Environment**, v. 607–608, p. 752–760, 2017. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.06.176.

- PERES, T.B. ; PAPINI, S.; MARCHETTI, M. NAKAGAWA, L.E.; MARCONDES, M.A., ANDRÉA, M.M.; LUCHINIS, L.C. Métodos de extração de agrotóxicos de diversas matrizes. **Arq. Inst. Biol.**, v. 69, n. 4, p.87-94, 2002.
- PETTI, R.H.V.; COELHO, P.J. Novas configurações da ocupação do solo paulista, 2000 a 2007. **Informações Econômicas**, v. 38, n. 12, 2008.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- ROCHA, A. A. **Monitoramento de Agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central na microbacia do Tijunheiro, município de morrinhos, Goiás**. Tese (Doutorado em Ciências). 147p. Universidade de São Paulo. 2011.
- RODRIGUES, A.S.; FERRERA, Z.S.; RODRIGUES, J.J.S. Applicability of microwave-assisted extraction with LC-MS/MS in the evaluation of booster biocide levels in harbour sediments. **Chemosphere**, v. 82, n. 1, p. 96-102, 2011. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.064.
- SANCHO, J. V.; GENTILI, A.; POZO, O. J.; HERNANDEZ, F. Liquid chromatography and tandem mass spectrometry: a powerful approach for the sensitive and rapid multiclass determination of pesticides and transformation products in water. **Analyst (The Royal Society of Chemistry)**, n. 129, p. 38-44, 2004.
- SMA - SAA (SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE - SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO). Resolução Conjunta SMA-SAA - 4, de 18-9-2008 Dispõe sobre o Zoneamento Agroambiental para o setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, v. 118, n. 178, 20 set. 2008. Seção 1, p. 93. Disponível em <https://www.imprensaoficial.com.br/Certificacao/Certificador.aspx?link=%2f2008%2f>

executivo%2520secao%2520i%2fsetembro%2f20%2fpag_0093_25B84LFL9TCB6e312N49I3GR54I.pdf&pagina=93&data=20/09/2008&caderno=Executivo%20I. Acesso em: set. 2019.

SMA (Secretaria de Meio Ambiente). Resolução SMA - 88, de 19-12-2008 Define as diretrizes técnicas para o licenciamento de empreendimentos do setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, v. 119, n. 57, 26 mar. 2009. Seção 1, p. 34-35. Disponível em: https://www.imprensaoficial.com.br/Certificacao/Certificador.aspx?link=%2f2009%2fexecutivo%2520secao%2520i%2fmarco%2f26%2fpag_0034_FA00ICL8BQJ4Je8NJ8012K0IB78.pdf&pagina=34&data=26/03/2009&caderno=Executivo%20I. Acesso em: set. 2019..

SILVA, J.M. **Desenvolvimento e validação de método para determinação de agrotóxicos em sedimento pro cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector por captura de elétrons**. Dissertação de Mestrado. 132p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; DOLAN, J. W. **INTRODUCTION TO MODERN LIQUID CHROMATOGRAPHY**. Third edition. Wiley, 2010.

SOUZA, V. **Avaliação da contaminação de águas por resíduos de pesticidas em área de cultura de algodão: região de Primavera do Leste – MT**. Tese (Doutorado em Química). 124p. Universidade Estadual Paulista. 2006.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos 42).

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, versão online, APHA, AWWA, WEF – **Part 1060** – Collection and Preservation of Samples, 2011.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, versão online, APHA, AWWA, WEF – **Part 6000** – Individual Organic Compounds, 2011.

TORQUATO, S. A.; DE JESUS, K. R. E.; ZORZO, C. R. B. Inovações no Sistema de Produção de Cana-de-Açúcar: Uma Contribuição do Protocolo Agroambiental para a Região de Piracicaba, Estado de São Paulo. **Informações Econômicas, SP**, v. 45, n. 2, p. 28 – 37, 2015.

UNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA DE AÇÚCAR). **Unicadata**: Produção. 2016-2017. São Paulo, 2018. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/pdfHPM.php?idioma=1&tipoHistorico=4&idTabela=1884&produto=&safr=2016/2017&safrIni=&safrFim=&estado=SP>. Acesso em set. 2019.

UETA, J.; SHUHAMA, N.L.; CERDEIRA, A.L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microorganismos degradadores de atrazina provenientes de solos da região do Aquífero Guarani. **Plantio Direto**, v.4, p.25-30, 2001..

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 3500C** – Organic extraction and sample preparation. Revision 3. Washington: US EPA, 2007.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 3510C** – Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. Revision 3. Washington: US EPA, 1996.

- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 3546** – Microwave Extraction. Washington: US EPA, 2007.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 3600** – Cleanup. Revision 3. Washington: US EPA, 1996.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 3630C** – Silica Gel Cleanup. Revision 3. Washington:US EPA, 1996.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 3640A** – Gel - Permeation Cleanup. Revision 1. Washington:US EPA, 1994.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 8000D** – Determinative chromatographic separations. Revision 4. Washington: US EPA, 2014.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 8321B** – Solvent-extractable nonvolatile compounds by high performance liquid chromatography/thermospray/mass spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultraviolet (UV) detection. Revision 2. Washington: US EPA, 1998.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 8081B** – Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography. Revision 2. Washington: US EPA, 2007.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Method 8141B** – Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography. Revision 2. Washington: US EPA, 2007

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods (SW-846). **Chapter Four** – Organic analytes. Revision 5. Washington: US EPA, 2014.

USEPA. **Human health benchmarks for pesticides**. Washington, 2017. Disponível em: <<http://iaspub.epa.gov/apex/pesticides/f?p=HHBP:home> >. Acesso em: ago. 2019.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. **2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables**. Washington, 2018. Disponível em: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/2018-drinking-water-standards-and-advisory-tables>. Acesso em: ago. 2019.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality**: fourth edition incorporating the first addendum. Geneva, 2017a. Disponível em: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/. Acesso em: ago. 2019.

WHO. **Chemical mixtures in source water and drinking-water**. Geneva, 2017b. Disponível em: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/chemical-mixtures-in-water/en . Acesso em: ago. 2019.

**ANEXO 1. PADRÕES E CRITÉRIOS PARA AGROTÓXICOS EM ÁGUA
E SEDIMENTO**

Resolução CONAMA Nº 357 de 17/03/2005 - "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". DOU nº 053, de 18/03/2005.
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>

Parâmetro orgânico	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce
(µ/L)	Classe 1	Classe 1 ^f	Classe 2	Classe 3	Classe 4
	Art. 14	Art. 14	Art. 15	Art. 16	Art. 17
Lindano (g-HCH)	0,02	0,02	0,02	2	-
Clordano (cis+trans)	0,04	0,04	0,04	0,3	-
Dieldrin	0,005 ^b	0,005 ^b	0,005 ^b	0,03 ^b	-
Aldrin	0,005 ^b	0,005 ^b	0,005 ^b	0,03 ^b	-
Endossulfan (a+b+sulf)	0,056	0,056	0,056	0,22	-
Endrin	0,004	0,004	0,004	0,2	-
Heptacloro	0,01 ^a	0,000039 ^a	0,01 ^a	0,03 ^a	-
Hep.Epoxido	0,01 ^a	0,000039 ^a	0,01 ^a	0,03 ^a	-
Metoxicloro	0,03	0,03	0,03	20	-
Mirex ^c	0,001	0,001	0,001	0,001	-
Toxafeno	0,01	0,00028	0,01	0,21	-
DDT	0,002 ^d	0,002 ^d	0,002 ^d	1,0 ^d	-
Hexaclorobenzeno	0,0065	0,00029	0,0065		-
Demeton (o+s)	0,1	0,1	0,1	14	-

a= Heptacloro +Heptacloro epóxido

b= Dieldrin+Aldrin

c= Mirex = dodeacloro pentaciclodecano

d= DDT(pp'-DDT+pp'-DDE+pp'-DDD)

Parâmetro orgânico	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce	H ₂ O Doce
(µ/L)	Classe 1	Classe 1 ^f	Classe 2	Classe 3	Classe 4
	Art. 14	Art. 14	Art. 15	Art. 16	Art. 17
Gution	0,005	0,005	0,005	0,005	-
Malationa	0,1	0,1	0,1	100	-
Paration	0,04	0,04	0,04	35	-
Carbaril	0,02	0,02	0,02	70	-
Alacloro	20	20	20		-
Atrazina	2	2	2	2	-
Glifosato	65	65	65	280	-
Metolacloro	10	10	10		-
Simazina	2	2	2		-
Trifluralina	0,2	0,2	0,2		-
2,4-D	4	4	4	30	-
2,4,5TP	10	10	10	10	-
2,4,5T	2	2	2	2	-

e= Triclorobenzeno(1,2,3-TCB+1,2,4 TCB)

f= Padrões para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo

g= óleos minerais

h= óleos vegetais e gorduras animais

v. ausente= virtualmente ausente

Anexo XX Portaria de Consolidação nº 5/MS/GM de 28/09/2017 “Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Origem: PRT MS/GM 2914/2011)”. DOU nº 190, de 03/10/2017.

<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/MatrizesConsolidacao/Matriz-5-Programas.html>

Agrotóxicos	(µg/L)
2,4 D + 2,4,5 T	30
Alaclor	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona +Aldicarbesulfóxido	10
Aldrin + Dieldrin	0,03
Atrazina	2
Carbendazim + benomil	120
Carbofurano	7
Clordano	0,2
Clorpirifós + clorpirifós- oxon	30
DDT+DDD+DDE	1
Diuron	90
Endossulfan (a b e sais) (3)	20
Endrin	0,6
Glifosato + AMPA	500

Agrotóxicos	(µg/L)
Lindano (gama HCH) (4)	2
Mancozebe	180
Metamidofós	12
Metolacoloro	10
Molinato	6
Parationa Metílica	9
Pendimentalina	20
Permetrina	20
Profenofós	60
Simazina	2
Tebuconazol	180
Terbufós	1,2
Trifluralina	20

Resolução CONAMA Nº 396 de 03/04/2008 - "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências." - DOU nº 66, de 07/04/2008. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>

Agrotóxico (µg/L)	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
Alaclor	20			3
Aldicarb+ald. Sulfona+ald. Sulfóxido	10	11	54,9	
Aldrin+Dieldrin	0,03			1
Atrazina	2	5	10	
Bentazona	300			400
Carbofuran	7	45		30
Clordano (cis+trans)	0,2			6
Clorotalonil	30	170	5,8	
Clorpirifós	30	24		2
2,4-D	30			100
DDT ¹	2			3
Endosulfan (I+II+sulfato)				
Endossulfan II e Endossulfan sulfato			40	0,02 para cada
Endrin	0,6			1
Glifosato + Ampa	500	280	0,13 ²	200
			0,06 ³	
			0,04 ⁴	

Agrotóxico (µg/L)	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
Heptacloro epóxido	0,03			3
Hexaclorobenzeno	1	0,52		
Lindano (gama-BHC)	2	4		10
Malationa	190			
Metolacoloro	10	50	28	800
Metoxicloro	20			
Molinato	6			1
Pendimetalina	20			600
Pentaclorofenol	9			10
Permetrina	20			300
Propanil	20			1000
Simazina	2	10	0,5	
Trifluralina	20	45		500

1. DDT(pp'-DDT+pp'-DDE+pp'-DDD)
2. Taxa de irrigação ≤ 3500 m³ /ha 5. 3500
3. Taxa de irrigação ≤ 7000 m³ /ha 6. 7000
4. Taxa de irrigação ≤ 12000 m³/ha

DECISÃO DE DIRETORIA Nº 256/2016/E, de 22/10/2016. “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências. DOE - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), edição nº126 (219) do dia 24/11/2016.

Parâmetro	H ₂ O subterrânea (mg/L) Intervenção
Aldrin	0,03 ^a
Dieldrin	
Endrin	0,6
Carbofuran	7
Endossulfan	20 ^b .
DDT	1 ^a
DDD	
DDE	
HCH alfa	0,05
HCH beta	0,17
HCH gama (Lindano)	2

a. Somatório dos isômeros ou metabólitos

b. Somatória de Endossulfan e sais

Resolução CONAMA N° 454 de 01/11/2012 - "Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional." - DOU, de 08/11/2012.

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. **Status:** Revoga as Resoluções nº 344 de 2004 e nº 421 de 2010.

Parâmetro Orgânico (mg/Kg) – Base seca	Água Doce	
	Nível 1	Nível 2
BHC (gama-BHC / Lindano)	0,94	1,38
DDD	3,54	8,51
DDE	1,42	6,75
DDT	1,19	4,77
Dieldrin	2,85	6,67
Endrin	2,67	62,4

Deve-se atingir os limites de quantificação do Nível 1

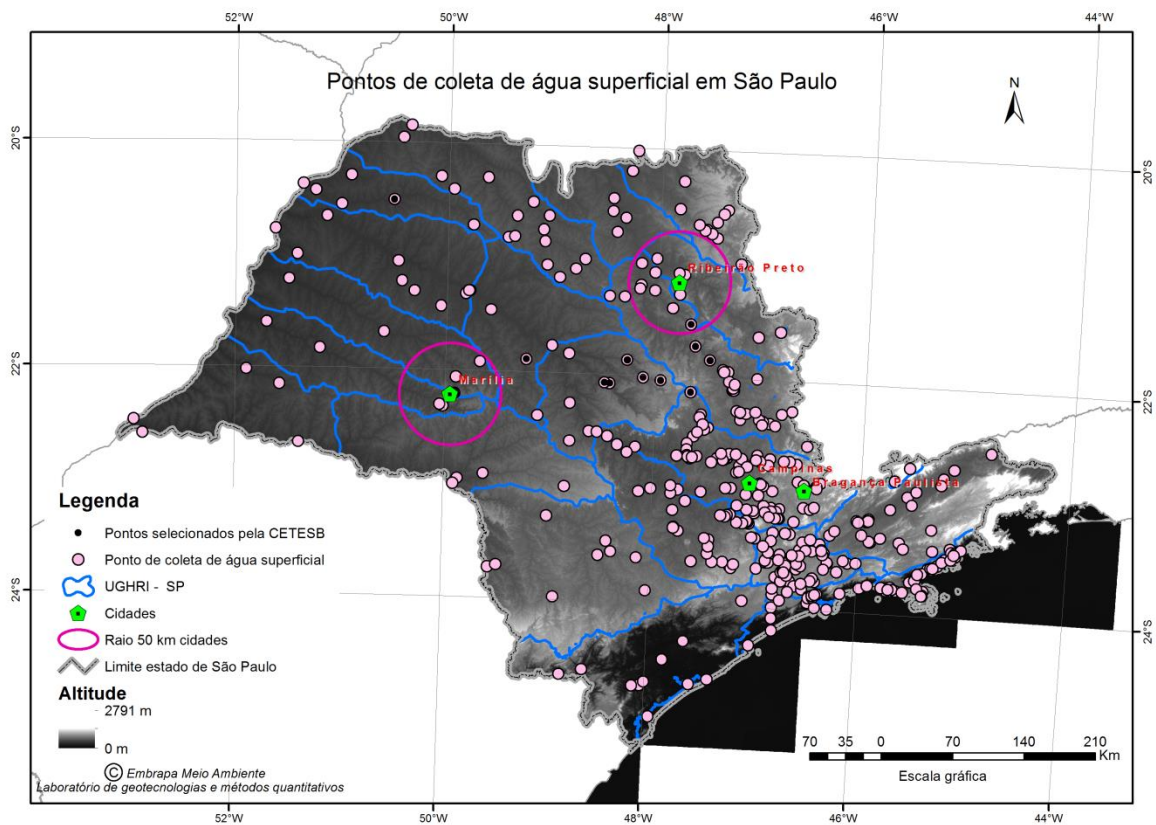
ANEXO 2. SELEÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

I. Critérios:

- Pertencer à rede de água superficial - CETESB
- Até 50 km de Ribeirão Preto ou Marília e
- Mais próximos das cabeceiras das bacias, pois assim os pontos de coleta não teriam a influência de um número elevado de tributários

A figura A2-1 apresenta a distribuição dos pontos de coleta de água superficial de CETESB no estado de São Paulo

Figura A2-1. Rede pontos de coleta da CETESB no estado de São Paulo.



Foram selecionados os 21 pontos apresentados na tabela A2-1. Para cada um desses pontos foi gerada a bacia contribuinte, calculada a área dessa bacia e a área de cada uso da terra.

Tabela A2-1. Pontos selecionados para o projeto

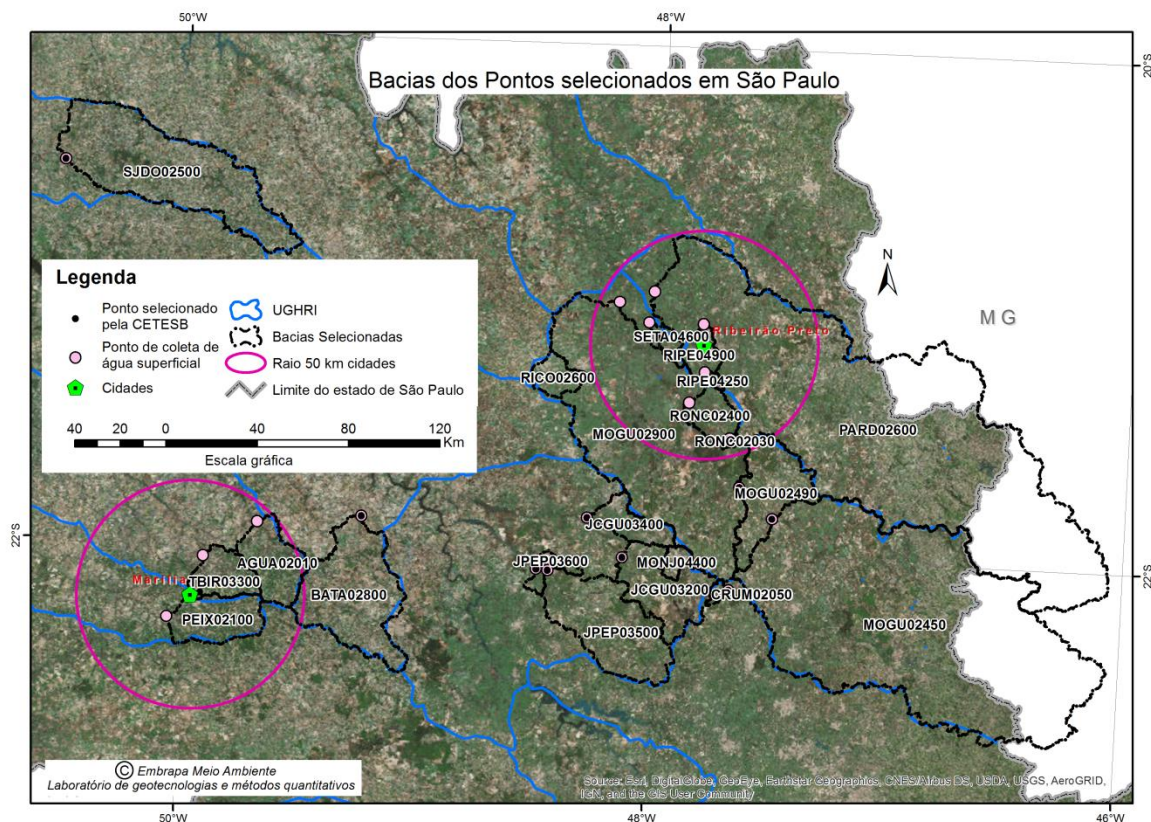
Item	Código	Nome	URGHI
1	AGUA02010	Rio Aguapeí	20
2	BATA02800	Rio Batalha	16
3	TBIR03300	Rio Tibiriça	20
4	PEIX02100	Rio do Peixe	21
5	CRUM02050	Rio Corumbataí	5
6	JCGU03200	Rio Jacaré-Guaçu	13
7	JCGU03400	Rio Jacaré-Guaçu	13
8	JPEP03500	Rio Jacaré-Pepira	13
9	JPEP03600	Rio Jacaré-Pepira	13
10	MOGU02450	Rio Mogi-Guaçu	9
11	MOGU02490	Rio Mogi-Guaçu	9
12	MOGU02900	Rio Mogi-Guaçu	9
13	MONJ04400	Rio Monjolinho	13
14	PARD02600	Rio Pardo	4 e 12
15	RICO02600	Córrego Rico	9
16	RIPE04250	Ribeirão Preto	4
17	RIPE04900	Ribeirão Preto	4
18	RONC02030	Ribeirão das Onças	9
19	RONC02400	Ribeirão das Onças	9
20	SETA04600	Ribeirão do Sertãozinho	9
21	SJDO02500	Rio São José dos Dourados	18

II. Geração das microbacias

Geradas no modelo ArcSwat a partir do modelo digital de elevação de 30m do Topodata (disponível em <http://www.dsr.inpe.br/topodata>), desenvolvido pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), e dos pontos selecionados para as coletas.

A figura A2-2 apresenta as bacias de contribuição de cada ponto indicado na Tabela A2-1.

Figura A2-2. Microbacias dos pontos selecionados para o projeto



III. Uso e cobertura da terra

O mapa de uso e cobertura da terra foi elaborado a partir do Mapa de Classificação do uso e ocupação do solo de São Paulo para o ano de 2005 (SÃO PAULO, 2007) e do mapeamento dos dados do projeto CanaSat, desenvolvido pelo INPE e disponível em www.dsr.inpe.br/canasat, da safra 2003/2004 a 20013/2014.

As classes de uso da terra de SÃO PAULO (2007) são:

- i. Aeroportos
- ii. Área urbana
- iii. Campos úmidos
- iv. Cerrados
- v. Corpos d'água
- vi. Cultura anual
- vii. Cultura perene
- viii. Culturas semi-perenes

- ix. Industrial
- x. Mangues
- xi. Mata
- xii. Mata ciliar
- xiii. Mineração
- xiv. Pastagens
- xv. Reflorestamento
- xvi. Restingas
- xvii. Zonas portuárias

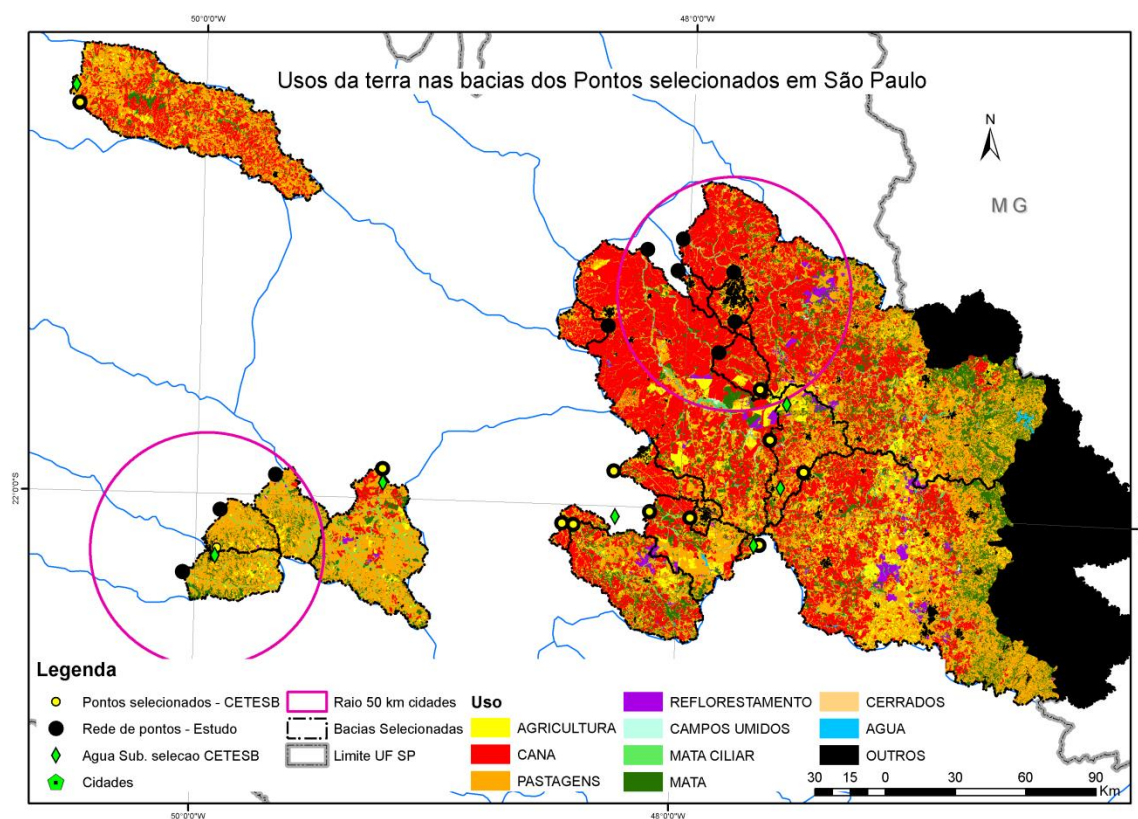
Outras informações vetoriais: hidrografia, limite municipal e estradas também são apresentadas no mapa.

O mapa elaborado no projeto apresenta os usos:

- **Cana** - Onde o CanaSat indicou cana
- **Agricultura**: Somatório das culturas diversas em SÃO PAULO (2007), diferentes de cana-de-açúcar no CanaSat
- **Pastagem, Reflorestamento e água** – Manteve-se o mapeado por SÃO PAULO (2007)
- **Mata ciliar, cerrados, campos úmidos, Mata** – Manteve-se o mapeado por SÃO PAULO (2007)
- **Outros** - Demais usos em SÃO PAULO (2007)

A distribuição do uso da terra nas bacias dos pontos selecionados para o projeto é apresentada na figura A2-3 a seguir.

Figura A2-3. Uso da terra na microbacias dos pontos selecionados para o projeto



Os dados foram convertidos para a projeção de cálculo de áreas (policônica de Albers para área) e as áreas foram calculadas para cada microbacia em estudo.

Para cada ponto de coleta da CETESB foi identificado o corpo hídrico do ponto e a Unidade Regional de Gestão de Recursos Hídricos no qual a bacia está inserida. Então, calculou-se a área de contribuição (em hectares) de cada ponto no estado de São Paulo. Nesse cálculo foram descontadas as áreas das sub-bacias que tivessem pontos selecionados dentro das bacias. Como exemplo, ver MOGU2900 ($545095 + 28031 = 573126$ ha) e RIPE04900 (28031 ha). A RIPE04900 está contida na MOGU2900, mas, a área da MOGU2900 que está apresentada é 545095 ha. Então, calculou-se a área do uso da terra em hectares (ha) e a porcentagem do uso em relação à parte da bacia contida no estado de São Paulo.

A tabela A2-2 apresenta as áreas de cada uso para as sub-bacias na região de Marília, a tabela A2-3 apresenta essas áreas para a região de Ribeirão Preto e a tabela A2-4 apresenta essas áreas para a região de São José do Rio Preto.

Tabela A2-2. Área de cada uso da terra para as sub-bacias na região de Marília.

Código do ponto de coleta	URGHI	Área da bacia do ponto (ha)	Uso da terra	Área do uso da terra (ha)	Porcentagem do uso em relação à bacia
Rio Aguapeí					
AGUA02010	20	72251	AGRICULTURA	3029.26	4,19
			AGUA	9.46	0,01
			CANA_AC	107.10	0,15
			CANA_AP	985.89	1,36
			CANA_REF	0.88	0,00
			MATA	9349.40	12,94
			MATA CILIAR	5311.41	7,35
			OUTROS	228.69	0,32
			PASTAGENS	52802.66	73,08
			REFLORESTAMENTO	426.52	0,59
Rio Batalha					
BATA02800	16	189972.09	AGRICULTURA	5622.53	2,96
			AGUA	58.20	0,03
			CANA_AC	3421.12	1,80
			CANA_AP	17843.67	9,39
			CANA_REF	26.03	0,01
			MATA	19644.58	10,34
			MATA CILIAR	13405.04	7,06
			OUTROS	829.62	0,44
			PASTAGENS	127579.68	67,16
			REFLORESTAMENTO	1540.97	0,81
Rio Tibirica					
TBIR03300	20	51059.16	AGRICULTURA	2636.99	5,16
			AGUA	10.45	0,02
			CANA_AP	76.89	0,15
			MATA	6248.49	12,24
			MATA CILIAR	1130.23	2,21
			OUTROS	1876.56	3,68
			PASTAGENS	38899.06	76,18
			REFLORESTAMENTO	180.31	0,35
Rio do Peixe-UGRHI 21					
PEIX02100	21	74239.20	AGRICULTURA	5398.34	7,27
			AGUA	27.98	0,04
			CANA_AC	6.22	0,01
			CANA_AP	3.29	0,00
			MATA	14048.38	18,92
			MATA CILIAR	3462.92	4,66
			OUTROS	1497.60	2,02
			PASTAGENS	49794.21	67,07

Tabela A2-3. Área de cada uso da terra para as sub-bacias na região de Ribeirão Preto.

Código do ponto de coleta	URGHI	Área da bacia do ponto (ha)	Uso da terra	Área do uso da terra (ha)	Porcentagem do uso em relação à bacia
R. Corumbataí					
CRUM02050	5	5596.56	AGRICULTURA	377.69	6,75
			CAMPOS UMIDOS	7.98	0,14
			CANA_AC	644.87	11,52
			CANA_AP	1669.10	29,82
			CANA_REF	0.03	0,00
			MATA	910.66	16,27
			MATA CILIAR	135.70	2,42
			OUTROS	4.12	0,07
			PASTAGENS	1841.86	32,91
			REFLORESTAMENTO	4.37	0,08
R. Jacaré-Guaçu					
JCGU03200	13	103063.41	AGRICULTURA	10510.50	10,20
			AGUA	761.75	0,74
			CAMPOS UMIDOS	376.18	0,36
			CANA	10.08	0,01
			CANA_AC	14978.67	14,53
			CANA_AP	15645.14	15,18
			CANA_REF	27.82	0,03
			MATA	13505.90	13,10
			MATA CILIAR	1869.60	1,81
			OUTROS	291.81	0,28
			PASTAGENS	42519.76	41,26
			REFLORESTAMENTO	2568.32	2,49
			JCGU03400	13	41182.83
AGUA	48.54	0,12			
CAMPOS UMIDOS	78.55	0,19			
CANA	0.63	0,00			
CANA_AC	10560.06	25,64			
CANA_AP	11923.55	28,95			
CANA_REF	10.71	0,03			
MATA	2774.89	6,74			
MATA CILIAR	105.22	0,26			
OUTROS	2570.38	6,24			
PASTAGENS	9823.71	23,85			
REFLORESTAMENTO	28.40	0,07			
R. Jacaré-Pepira					
JPEP03500	13	167627.43	AGRICULTURA	12448.43	7,43
			AGUA	186.86	0,11
			CAMPOS UMIDOS	18.56	0,01
			CANA	6.32	0,00
			CANA_AC	21097.06	12,59
			CANA_AP	39389.14	23,50
			CANA_REF	733.60	0,44
			MATA	30947.57	18,46
			MATA CILIAR	3771.32	2,25
			OUTROS	904.45	0,54
			PASTAGENS	53463.65	31,89
			REFLORESTAMENTO	4666.43	2,78

Código do ponto de coleta	URGHI	Área da bacia do ponto (ha)	Uso da terra	Área do uso da terra (ha)	Percentagem do uso em relação à bacia			
JPEP03600	13	17442.81	AGRICULTURA	1430.44	8,20			
			CAMPOS UMIDOS	74.30	0,43			
			CANA_AC	4905.80	28,13			
			CANA_AP	5272.93	30,23			
			CANA_REF	0.17	0,00			
			MATA	1547.30	8,87			
			MATA CILIAR	255.73	1,47			
			OUTROS	174.42	1,00			
			PASTAGENS	3778.57	21,66			
			REFLORESTAMENTO	2.69	0,02			
Rio Mogi-Guaçu								
MOGU02450	9	743302.10	AGRICULTURA	74812.04	10,06			
			AGUA	4771.20	0,64			
			CAMPOS UMIDOS	510.15	0,07			
			CANA	0.23	0,00			
			CANA_AC	99875.12	13,44			
			CANA_AP	98655.88	13,27			
			CANA_REF	700.75	0,09			
			CERRADOS	27.72	0,00			
			MATA	106019.53	14,26			
			MATA CILIAR	14112.24	1,90			
			OUTROS	298555.28	40,17			
			PASTAGENS	305350.43	41,08			
			REFLORESTAMENTO	18103.78	2,44			
			MOGU02490	9	106576.11	AGRICULTURA	12733.29	11,95
AGUA	357.63	0,34						
CAMPOS UMIDOS	331.08	0,31						
CANA_AC	9822.33	9,22						
CANA_AP	21324.42	20,01						
CANA_REF	60.69	0,06						
MATA	15620.15	14,66						
MATA CILIAR	635.56	0,60						
OUTROS	1603.66	1,50						
PASTAGENS	41786.98	39,21						
REFLORESTAMENTO	2299.61	2,16						
MOGU02900	9	545095.39				AGRICULTURA	43553.90	7,99
						AGUA	3556.59	0,65
						CAMPOS UMIDOS	3443.52	0,63
			CANA	65.74	0,01			
			CANA_AC	237737.28	43,61			
			CANA_AP	112987.71	20,73			
			CANA_REF	281.18	0,05			
			MATA	40730.19	7,47			
			MATA CILIAR	6432.29	1,18			
			OUTROS	5644.82	1,04			
			PASTAGENS	84139.50	15,44			
			REFLORESTAMENTO	6517.43	1,20			

Código do ponto de coleta	URGHI	Área da bacia do ponto (ha)	Uso da terra	Área do uso da terra (ha)	Percentagem do uso em relação à bacia
Rio Monjolinho					
MONJ04400	13	13472.64	AGRICULTURA	879.43	6,53
			AGUA	9.85	0,07
			CAMPOS UMIDOS	13.78	0,10
			CANA_AC	1063.90	7,90
			CANA_AP	1491.24	1,07
			CANA_REF	2.64	0,02
			MATA	823.89	6,12
			MATA CILIAR	103.69	0,77
			OUTROS	3352.11	24,88
			PASTAGENS	5570.50	41,35
			REFLORESTAMENTO	161.29	1,20
Rio Pardo					
PARD02600	4 e 12	834333.78	AGRICULTURA	42707.65	5,12
			AGUA	6047.12	0,72
			CAMPOS UMIDOS	653.64	0,08
			CANA	127.15	0,02
			CANA_AC	158477.33	18,99
			CANA_AP	147299.29	17,65
			CANA_REF	813.45	0,10
			CERRADOS	192.83	0,02
			MATA	151282.22	18,13
			MATA CILIAR	12285.45	1,47
			OUTROS	379386.93	45,47
			PASTAGENS	286298.13	34,31
			REFLORESTAMENTO	14337.01	1,72
Córrego Rico					
RICO02600	9	27893.88	AGRICULTURA	1582.28	5,67
			AGUA	20.67	0,07
			CANA	2.34	0,01
			CANA_AC	14793.33	53,03
			CANA_AP	4940.70	17,71
			CANA_REF	4.77	0,02
			MATA	475.89	1,71
			MATA CILIAR	364.42	1,31
			OUTROS	675.42	2,42
			PASTAGENS	4989.98	17,89
			REFLORESTAMENTO	43.54	0,16
Ribeirão Preto					
RIPE04250	4	4309.92	AGRICULTURA	326.19	7,57
			AGUA	2.53	0,06
			CANA_AC	2249.20	52,19
			CANA_AP	592.66	13,75
			CANA_REF	7.65	0,18
			MATA	96.61	2,24
			OUTROS	359.24	8,34
			PASTAGENS	669.84	15,54
			REFLORESTAMENTO	5.98	0,14

Código do ponto de coleta	URGHI	Área da bacia do ponto (ha)	Uso da terra	Área do uso da terra (ha)	Percentagem do uso em relação à bacia
RIPE04900	4	28030.83	AGRICULTURA	1810.73	6,46
			AGUA	45.10	0,16
			CANA_AC	5728.07	20,43
			CANA_AP	3733.09	13,32
			CANA_REF	27.25	0,10
			MATA	884.92	3,16
			MATA CILIAR	46.34	0,17
			OUTROS	8792.69	31,37
			PASTAGENS	6903.83	24,63
			REFLORESTAMENTO	58.47	0,21
Ribeirão das Onças					
RONC02030	9	1402.97	AGRICULTURA	185.93	13,25
			AGUA	1.42	0,10
			CAMPOS UMIDOS	0.16	0,01
			CANA_AC	459.37	32,74
			CANA_AP	270.38	19,27
			MATA	217.50	15,50
			PASTAGENS	266.54	19,00
			REFLORESTAMENTO	1.63	0,12
RONC02400	9	39508.98	AGRICULTURA	2517.32	6,37
			AGUA	45.39	0,11
			CAMPOS UMIDOS	42.29	0,11
			CANA_AC	19183.55	48,55
			CANA_AP	9390.38	23,77
			CANA_REF	14.39	0,04
			MATA	2522.52	6,38
			MATA CILIAR	479.44	1,21
			OUTROS	255.82	0,65
			PASTAGENS	5021.65	12,71
REFLORESTAMENTO	35.61	0,09			
Ribeirão do Sertãozinho					
SETA04600	9	13003.38	AGRICULTURA	668.32	5,14
			AGUA	24.09	0,19
			CANA	3.79	0,03
			CANA_AC	7757.72	59,66
			CANA_AP	2265.83	17,42
			CANA_REF	1.94	0,01
			MATA	125.07	0,96
			OUTROS	1453.32	11,18
			PASTAGENS	703.15	5,41

Tabela A2-4. Área de cada uso da terra para as sub-bacias na região de São José do Rio Preto.

Código do ponto de coleta	URGHI	Área da bacia do ponto (ha)	Uso da terra	Área do uso da terra (ha)	Percentagem do uso em relação à bacia
Rio São José dos Dourados					
SJDO02500	18	295161.12	AGRICULTURA	17407.13	5,90
			AGUA	81.23	0,03
			CANA	14.29	0,00
			CANA_AC	24885.69	8,43
			CANA_AP	85884.44	29,10
			CANA_REF	3.80	0,00
			MATA	25751.75	8,72
			MATA CILIAR	2287.28	0,77
			OUTROS	1589.18	0,54
			PASTAGENS	137087.73	46,45
			REFLORESTAMENTO	167.18	0,06

Os dados de uso da terra de interesse para o projeto são a área de uso com agricultura e quanto isso representa na área de cada microbacia. O dado de agricultura foi obtido somando-se a área de uso agrícola com a área de uso com cana-de-açúcar no mapa de uso elaborado pela equipe do projeto. Essa síntese é apresentada na tabela A2-5, a seguir.

Tabela A.2-5. Síntese da área agrícola nas bacias de contribuição de cada ponto de coleta selecionado para o projeto.

Código	Nome	URGHI	Área bacia (ha)	% Agricultura
AGUA02010	Rio Aguapeí	20	72251	5,7
BATA02800	Rio Batalha	16	189972	14,2
TBIR03300	Rio Tibiriça	20	51059	5,3
PEIX02100	Rio do Peixe	21	74239	7,3
CRUM02050	Rio Corumbataí	5	5597	64,4
JCGU03200	Rio Jacaré-Guaçu	13	103063	39,9
JCGU03400	Rio Jacaré-Guaçu	13	41183	62,5
JPEP03500	Rio Jacaré-Pepira	13	167627	44,0
JPEP03600	Rio Jacaré-Pepira	13	17443	66,6
MOGU02450	Rio Mogi-Guaçu	9	743302	36,9
MOGU02490	Rio Mogi-Guaçu	9	106576	41,2
MOGU02900	Rio Mogi-Guaçu	9	545095	72,4
MONJ04400	Rio Monjolinho	13	13473	25,5
PARD02600	Rio Pardo	4 e 12	834334	41,9
RICO02600	Córrego Rico	9	27894	76,4

Código	Nome	URGHI	Área bacia (ha)	% Agricultura
RIPE04250	Ribeirão Preto	4	4310	73,7
RIPE04900	Ribeirão Preto	4	28031	40,3
RONC02030	Ribeirão das Onças	9	1403	65,3
RONC02400	Ribeirão das Onças	9	39509	78,7
SETA04600	Ribeirão do Sertãozinho	9	13003	82,3
SJDO02500	Rio São José dos Dourados	18	295161	43,4

ANEXO 3. SELEÇÃO DOS AGROTÓXICOS MONITORADOS

A partir da lista de 48 ingredientes ativos (Quadro A.3.1) que podem ser encontrados em água considerando o uso nas principais culturas do estado de São Paulo e as propriedades físico-químicas das moléculas, foram selecionados os compostos de maior relevância para o monitoramento em água de acordo com os seguintes critérios:

- Possui padrão de qualidade de água – Resolução Conama 357/2005 e/ou Anexo XX da PRC N° 5/2017 (origem Portaria 2914/2011).
- Apresenta índice de prioridade maior que 1,9.
- Aquelas substâncias que apresentaram maior toxicidade para o ser humano apesar de apresentarem $IP \leq 1,9$.

Quadro A.3.1 – Lista de 48 ingredientes ativos que podem ser encontrados em água considerando suas propriedades físico-químicas, em ordem decrescente de índice de prioridade (IP).

Classe	Ingrediente Ativo	Nº CAS	Pa	Fd	Fu	IP
Herbicida	Glifosato	1071-83-6	5	1,2	0,9	5,4
Herbicida	Hexazinona	51235-04-2	5	1,2	0,9	5,4
Herbicida	Imazapique	104098-48-8	5	1,2	0,9	5,4
Herbicida	Sulfentrazona	122836-35-5	5	1,2	0,9	5,4
Fungicida	Carbendazim	10605-21-7	5	1,2	0,8	4,8
Inseticida	Carbofurano	1563-66-2	5	1,2	0,8	4,8
Inseticida	Imidacloprido	138261-41-3	5	1,2	0,8	4,8
Herbicida	Amicarbazona	129909-90-6	5	1	0,9	4,5
Herbicida	Ametrina	834-12-8	4	1,2	0,9	4,3
Herbicida	Clomazona	81777-89-1	4	1,2	0,9	4,3
Herbicida	Diuron	330-54-1	4	1,2	0,9	4,3
Herbicida	Fomesafem	72178-02-0	4	1,2	0,9	4,3
Herbicida	MSMA	2163-80-6	4	1,2	0,9	4,3
Herbicida	Picloram	1918-02-1	4	1,2	0,9	4,3
Inseticida	Tiametoxam	153719-23-4	5	1	0,8	4,0
Fungicida	Ciproconazol	94361-06-5	4	1,2	0,8	3,8
Fungicida	Clorotalonil	1897-45-6	4	1,2	0,8	3,8
Herbicida	2,4-D	94-75-7	5	0,8	0,9	3,6
Herbicida	Atrazina	1912-24-9	4	1	0,9	3,6
Herbicida	Mesotriona	104206-82-8	5	0,8	0,9	3,6
Herbicida	Tebutiuron	34014-18-1	4	1	0,9	3,6
Fungicida	Azoxistrobina	131860-33-8	4	1	0,8	3,2
Inseticida	Metomil	16752-77-5	5	0,8	0,8	3,2
Herbicida	S-Metolacoloro	87392-12-9	4	0,8	0,9	2,9

Classe	Ingrediente Ativo	Nº CAS	Pa	Fd	Fu	IP
Inseticida	Clorantraniliprole	500008-45-7	3	1,2	0,8	2,9
Fungicida	Epoxiconazol	135319-73-2	3	1,2	0,8	2,9
Inseticida	Malationa	121-75-5	4	0,8	0,8	2,6
Fungicida	Picoxistrobina	117428-22-5	3	1	0,8	2,4
Herbicida	Dicloreto de Paraquate	1910-42-5	5	0,5	0,9	2,3
Herbicida	Flumioxazina	103361-09-7	3	0,8	0,9	2,2
Inseticida	Acefato	30560-19-1	5	0,5	0,8	2,0
Fungicida	Tebuconazol	107534-96-3	2	1,2	0,8	1,9
Herbicida	Haloxifope-R metilico	72619-32-0	2	1	0,9	1,8
Herbicida	Isoxaflutol	141112-29-0	4	0,5	0,9	1,8
Inseticida	Fipronil	120068-37-3	2	1	0,8	1,6
Fungicida	Mancozebe	8018-01-7	4	0,5	0,8	1,6
Fungicida	Piraclostrobina	175013-18-0	2	1	0,8	1,6
Fungicida	Protioconazol	178928-70-6	2	1	0,8	1,6
Herbicida	Carfentrazone-etilica	128639-02-1	3	0,5	0,9	1,4
Inseticida	Espinosade	131929-60-7	2	0,8	0,8	1,3
Inseticida	Clorpirifós	2921-88-2	1	1,2	0,8	1,0
Acaricida	Óxido de Fembutatina	13356-08-6	1	1,2	0,8	1,0
Inseticida	Flubendiamida	272451-65-7	1	1	0,8	0,8
Herbicida	Fluazifope-P-butilico	79241-46-6	1	0,8	0,9	0,7
Inseticida	Deltametrina	52918-63-5	1	0,8	0,8	0,6
Inseticida	Lufenurum	103055-07-8	1	0,8	0,8	0,6
Acaricida	Espirodiclofeno	148477-71-8	1	0,5	0,8	0,4
Fungicida	Trifloxistrobina	141517-21-7	1	0,5	0,8	0,4

Pa: distribuição ambiental; Fd: degradação da molécula; Fu: fator de utilização (ISPRA, 2011; MÁRIO JÚNIOR, 2013)

I. Substâncias que apresentam padrão de qualidade de água em legislação brasileira

Foram consultadas a Resolução Conama nº 357 (Brasil, 2005) e a PRC-5/2017, Anexo XX (Origem Portaria 2914/2011) (Brasil, 2017) e 11 ingredientes ativos apresentaram padrão de qualidade de água como descrito no Quadro A.3.2.

Quadro A.3.2 – Agrotóxicos que apresentam padrão de qualidade na Conama 357/2005 e/ou na PRC-5/2017, Anexo XX (Origem Portaria 2914/2011).

Ingrediente Ativo	Conama 357/2005	PRC-5/2017, Anexo XX (Origem Portaria 2914/2011)
2,4-D	4,0 µg/L	30 µg/L (2,4-D + 2,4,5 T)
Atrazina	2 µg/L	2 µg/L
Carbendazim	-	120 µg/L (Carbendazim + Benomil)
Carbofurano	-	7 µg/L
Clorpirifós	-	30 µg/L Clorpirifós + clorpirifós-oxon)
Diuron	-	90 µg/L
Glifosato	65 µg/L	500 µg/L (Glifosato + AMPA)
Malationa	0,1 µg/L	-
Mancozebe	-	180 µg/L
S-Metolacoloro	10 µg/L (Metolacoloro)	10 µg/L (Metolacoloro)
Tebuconazol	-	180/L

II. Avaliação da toxicidade e caracterização do risco

Com o objetivo de avaliar a toxicidade dos agrotóxicos que potencialmente podem estar presentes em água e estimar os níveis que as técnicas analíticas deveriam atingir (limite de quantificação) foram derivados critérios de qualidade para os agrotóxicos. Segundo a Organização Mundial da Saúde (2017) um critério representa a concentração de uma substância química que não resulta em risco significativo à saúde dos consumidores durante toda a vida de consumo.

Os critérios de qualidade da água para os agrotóxicos considerando apenas os efeitos não carcinogênicos foram estimados utilizando-se a dose de referência (DRf)¹ da USEPA (2017, 2018) ou ingestão diária aceitável (IDA) da ANVISA (2019), por meio da equação (WHO, 2017a):

$$\text{Critério (ppb)} = \frac{(\text{IDT} \times \text{PC} \times \text{P})}{\text{C}} \times \text{FC}$$

Onde,

IDT = ingestão diária tolerável (mg/kg-dia)

PC = peso corpóreo (kg)

P = fração da IDT alocada para a água potável²

C = consumo diário de água potável (L/dia)

FC = fator de conversão (µg/mg) = 1000

Assumindo o seguinte cenário de exposição: peso corporal 70 kg e ingestão de 2 litros de água por dia para adulto residente em área urbana, preconizados pela CETESB, e fração de alocação 20% da OMS.

Nos Quadros A.3.3 e A.3.4 estão descritos os agrotóxicos com $IP > 1,9$ e $IP \leq 1,9$, respectivamente, por ordem decrescente de toxicidade para o ser humano (efeitos não carcinogênicos).

¹ Dose de referência (DRf) ou Ingestão diária tolerável (IDT) é uma estimativa da quantidade de uma substância química em alimentos ou água potável, expressa com base no peso corpóreo (mg ou µg por kg de peso), que pode ser ingerido durante toda a vida sem risco apreciável à saúde e com uma margem de segurança. Ingestão diária aceitável (IDA) é estabelecida para aditivos alimentares e resíduos de agrotóxicos que podem ser encontrados em alimentos por causa do seu emprego por razões de necessidade tecnológica ou em decorrência da aplicação em uma cultura agrícola. Para contaminantes químicos, que geralmente não têm função intencional em água potável, o termo “ingestão diária tolerável” é mais apropriado do que “ingestão diária aceitável”, pois tem mais significado de permissibilidade do que aceitabilidade (WHO, 2017a).

² A água potável normalmente não é a única fonte de exposição humana a substâncias químicas para os quais os critérios são derivados. Em muitos casos, a exposição ou ingestão de contaminantes químicos pela água potável é muito menor do que por outras fontes, tais como alimentos, ar e produtos de consumo. Alguma consideração da proporção da IDA ou IDT que pode ser atribuída a diferentes fontes é, portanto, necessária para a derivação de critérios e estratégias de gerenciamento de risco. Esta abordagem assegura que a ingestão diária total por todas as fontes (incluindo água potável com concentrações da substância química próxima ou igual ao critério) não exceda a IDA ou IDT (WHO, 2017a).

Quadro A.3.3. Agrotóxicos com IP > 1,9, por ordem decrescente de toxicidade para o ser humano (efeitos não carcinogênicos).

Ingrediente Ativo	Nº CAS	IP	RfD (mg/kg-dia)	Critério (ppb)
Acefato	30560-19-1	2,0	0,0012 ^a	8
Fomesafem	72178-02-0	4,3	0,0025 ^a	18
Dicloreto de paraquate	1910-42-5	2,3	0,0045 ^b	32
Mesotriona	104206-82-8	3,6	0,007 ^a	49
Ametrina	834-12-8	4,3	0,009 ^b	63
Ciproconazol	94361-06-5	3,8	0,01 ^a	70
Tiametoxam	153719-23-4	4,0	0,012 ^a	84
Clorotalonil	1897-45-6	3,8	0,015 ^b	105
Epoxiconazol	135319-73-2	2,9	0,02 ^a	140
Flumioxazina	103361-09-7	2,2	0,02 ^a	140
Picloram	1918-02-1	4,3	0,02 ^b	140
Amicarbazona	129909-90-6	4,5	0,023 ^a	161
Metomil	16752-77-5	3,2	0,025 ^b	175
MSMA	2163-80-6	4,3	0,03 ^a	210
Picoxistrobina	117428-22-5	2,4	0,043 ^c	301
Hexazinona	51235-04-2	5,4	0,05 ^b	350
Imidacloprido	138261-41-3	4,8	0,057 ^a	399
Tebutiurum	34014-18-1	3,6	0,07 ^b	500
Sulfentrazona	122836-35-5	5,4	0,1 ^a	700
Azoxistrobina	131860-33-8	3,2	0,18 ^a	1260
Imazapique	104098-48-8	5,4	0,5 ^a	3500
Clomazona	81777-89-1	4,3	0,84 ^a	5880
Clorantraniliprole	500008-45-7	2,9	1,58 ^a	11060

^aUSEPA (2017); ^bUSEPA (2018); ^cANVISA (2019)

Quadro A.3.4. Agrotóxicos com $IP \leq 1,9$, por ordem decrescente de toxicidade para o ser humano (efeitos não carcinogênicos).

Ingrediente Ativo	Nº CAS	IP	RfD (mg/kg-dia)	Critério (ppb)
Fipronil	120068-37-3	1,6	0,0002 ^a	1
Haloxifope-R metílico	72619-32-0	1,8	0,0003 ^c	2
Fluazifope-P-butílico	79241-46-6	0,7	0,0074 ^a	52
Protioconazol	178928-70-6	1,6	0,01 ^a	70
Deltametrina	52918-63-5	0,6	0,01 ^c	70
Espirodiclofeno	148477-71-8	0,4	0,014 ^a	98
Isoxaflutol	141112-29-0	1,8	0,02 ^c	140
Lufenurom	103055-07-8	0,6	0,02 ^c	140
Flubendiamida	272451-65-7	0,8	0,024 ^a	168
Espinosade	131929-60-7	1,3	0,0249 ^a	174
Carfentrazona-etílica	128639-02-1	1,4	0,030 ^a	210
Óxido de fembutatina	13356-08-6	1,0	0,03 ^c	210
Piraclostrobina	175013-18-0	1,6	0,034 ^a	238
Trifloxistrobina	141517-21-7	0,4	0,038 ^a	266

^aUSEPA (2017); ^bUSEPA (2018); ^cANVISA (2019)

Os agrotóxicos fipronil, haloxifope-R metílico, fluazifope-P-butílico, protioconazol, deltametrina e espirodiclofeno, apesar de apresentarem $IP \leq 1,9$, estão entre os mais tóxicos da lista de substâncias avaliadas, portanto consideramos apropriado incluí-las na lista de substâncias a serem monitoradas.

III. Critério de exclusão: substâncias com $IP > 1,9$, mas que apresentam baixa toxicidade para humanos por via oral e baixa toxicidade para organismos aquáticos.

Os critérios, com base em efeitos à saúde humana, derivados para os agrotóxicos azoxistrobina, imazapique, clomazona e clorantraniliprole foram elevados e essas concentrações normalmente não são encontradas na água potável. Dessa forma, consideramos que esses agrotóxicos poderiam ser excluídos da lista de substâncias a serem monitoradas. Contudo, ao analisar a toxicidade para organismos aquáticos verificou-se que apenas a clomazona não apresenta risco de impactos sobre as comunidades aquáticas, dispensando o seu monitoramento (Quadro A.3.5).

Quadro A.3.5. Classificação do potencial de lixiviação, persistência e toxicidade a organismos de água doce para os agrotóxicos relacionados.

Pesticida	Potencial para escoamento e lixiviação da fase dissolvida (*)		Persistência em água (*)		Toxicidade aguda em água (**)	Conclusão
Azoxistrobina	S = 6 K _{OC} = 581 FD = 31,9	Alto	31	Moderada	Muito Alta	O composto tem alto potencial para causar impacto em águas superficiais
Clorantraniliprole	S = 1 K _{OC} = 330 FD ?	Alto	30	Moderada	Muito alta	O composto tem alto potencial para causar impacto em águas superficiais
Clomazona	S = 1100 K _{OC} = 244 FD = 16,9	Alto	34	Moderada	Moderada	O composto não apresenta risco de impactos sobre águas superficiais.
Imazapique	S = 259000 K _{OC} = 81 FD = 148	Alto	30	Moderada	Muito alta	O composto tem alto potencial para causar impacto em águas superficiais

(*) Dados obtidos em www.pesticideinfo.org

(**) Toxicidade ao organismo mais sensível.

IV. Lista de substâncias a serem monitoradas

Conforme descrito anteriormente foram selecionadas 11 agrotóxicos que apresentam padrão de qualidade da água, 23 substâncias com índice de prioridade superior a 1,9, pois é maior a probabilidade de encontra-las em água e 6 substâncias com $IP \leq 1,9$ foram incluídas devido a sua toxicidade. O agrotóxico clomazona ($IP = 4,3$) foi excluído por causa da sua baixa toxicidade para seres humanos e organismos aquáticos. Os compostos de maior relevância para o monitoramento em água estão descritos no Quadro A.3.6.

Quadro A.3.6 – Substâncias selecionadas para o monitoramento.

Classe	Ingrediente Ativo	Nº CAS	IP	Critério ou Padrão de Qualidade (ppb)
Herbicida	Glifosato	1071-83-6	5,4	65*; 500**
Herbicida	Hexazinona	51235-04-2	5,4	350
Herbicida	Imazapique	104098-48-8	5,4	3500
Herbicida	Sulfentrazone	122836-35-5	5,4	700
Fungicida	Carbendazim	10605-21-7	4,8	120**
Inseticida	Carbofurano	1563-66-2	4,8	7**
Inseticida	Imidacloprido	138261-41-3	4,8	399
Herbicida	Amicarbazona	129909-90-6	4,5	161
Herbicida	Ametrina	834-12-8	4,3	63
Herbicida	Diuron	330-54-1	4,3	90**
Herbicida	Fomesafem	72178-02-0	4,3	18
Herbicida	MSMA	2163-80-6	4,3	210
Herbicida	Picloram	1918-02-1	4,3	140
Inseticida	Tiametoxam	153719-23-4	4,0	84
Fungicida	Ciproconazol	94361-06-5	3,8	70
Fungicida	Clorotalonil	1897-45-6	3,8	105
Herbicida	2,4-D	94-75-7	3,6	4,0*; 30**
Herbicida	Atrazina	1912-24-9	3,6	2**
Herbicida	Mesotriona	104206-82-8	3,6	49
Herbicida	Tebutiuron	34014-18-1	3,6	500
Fungicida	Azoxistrobina	131860-33-8	3,2	1260
Inseticida	Metomil	16752-77-5	3,2	175
Herbicida	S-Metolacoloro	87392-12-9	2,9	10**
Inseticida	Clorantianiliprole	500008-45-7	2,9	11060
Fungicida	Epoxiconazol	135319-73-2	2,9	140
Inseticida	Malationa	121-75-5	2,6	0,1*
Fungicida	Picoxistrobina	117428-22-5	2,4	301
Herbicida	Dicloreto de paraquate	1910-42-5	2,3	32
Herbicida	Flumioxazina	103361-09-7	2,2	140
Inseticida	Acefato	30560-19-1	2,0	8
Fungicida	Tebuconazol	107534-96-3	1,9	180**
Herbicida	Haloxifope-R metílico	72619-32-0	1,8	2
Inseticida	Fipronil	120068-37-3	1,6	1
Fungicida	Mancozebe	8018-01-7	1,6	180**
Fungicida	Prothioconazol	178928-70-6	1,6	70
Inseticida	Clorpirifós	2921-88-2	1,0	30**
Herbicida	Fluazifope-P-butílico	79241-46-6	0,7	52
Inseticida	Deltametrina	52918-63-5	0,6	70
Acaricida	Espirodiclofeno	148477-71-8	0,4	98

*Conama 357; ** PRC-5/2017, Anexo XX

Possui padrão de qualidade Substâncias com IP > 1,9 Maior toxicidade para seres humanos



Acompanhe as redes sociais da CETESB:



Site: cetesb.sp.gov.br



Facebook: facebook.com/cetesbsp



LinkedIn: linkedin.com/company/cetesb



Instagram: instagram.com/cetesbsp



SoundCloud: soundcloud.com/cetesbsp