

## AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA DOS PRINCIPAIS LAJEADOS DO MUNICÍPIO DE HORIZONTINA/RS EMPREGANDO SPE E UHPLC-MS/MS

Luana Floriano<sup>1</sup>  
Janice Zulma Francesquett<sup>2</sup>  
Marliza Beatris Reichert<sup>3</sup>  
Darciane Eliete Kerkhoff<sup>4</sup>  
Daniela Kunkel Muenchen<sup>5</sup>  
Renato Zanella<sup>6</sup>

**Resumo:** A utilização intensiva e indiscriminada de agrotóxicos na agricultura vem causando impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito aos recursos hídricos. Nesse sentido, o presente estudo visou realizar um diagnóstico da qualidade da água, em termos de resíduos de agrotóxicos, dos principais lajeados que compõem a bacia hidrográfica de abastecimento da cidade de Horizontina, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul. As amostras foram analisadas quanto a presença/concentração de cinquenta agrotóxicos pertencentes a três diferentes classes (herbicidas, fungicidas e inseticidas). Para a determinação dos agrotóxicos por cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em série, realizou-se uma pré-concentração dos compostos nas amostras por extração em fase sólida. Dos seis lajeados amostrados nos anos de 2019 e 2021, três apresentaram resíduos de diferentes classes de agrotóxicos, porém abaixo dos valores máximos permitidos estabelecidos pelas legislações brasileiras vigentes.

**Palavras-chave:** Agrotóxicos – Qualidade da água – Preparo de Amostra – Cromatografia.

## MULTIRESIDUE DETERMINATION OF PESTICIDES IN THE WATER OF THE MAIN SLABS IN THE CITY OF HORIZONTINA/RS USING SPE AND UHPLC-MS/MS

The intensive and indiscriminate use of pesticides in agriculture has been causing negative impacts on human health and the environment, especially with regard to water resources. In this sense, the present study aimed to carry out a diagnosis of the water quality, in terms of pesticide residues, of the main slabs that make up the water supply basin of the city of Horizontina, located in the northwest of the state of Rio

<sup>1</sup> Doutora. Universidade Federal de Santa Maria. [luanafiorianoqmc@gmail.com](mailto:luanafiorianoqmc@gmail.com)

<sup>2</sup> Doutora. Faculdade Horizontina. [francesquettjanicez@fahor.com.br](mailto:francesquettjanicez@fahor.com.br)

<sup>3</sup> Doutora. Faculdade Horizontina. [reichertmarlizab@fahor.com.br](mailto:reichertmarlizab@fahor.com.br)

<sup>4</sup> Mestra. Faculdade Horizontina. [kerkhoffdarcianee@fahor.com.br](mailto:kerkhoffdarcianee@fahor.com.br)

<sup>5</sup> Doutora. Universidade Federal de Santa Maria. [danimuenchen@yahoo.com.br](mailto:danimuenchen@yahoo.com.br)

<sup>6</sup> Doutor. Universidade Federal de Santa Maria. [renato.zanella@ufsm.br](mailto:renato.zanella@ufsm.br) .

Grande do Sul. The samples were analyzed for the presence/concentration of fifty pesticides, which belonged to three different classes (herbicides, fungicides and insecticides). The samples were analyzed for the presence/concentration of fifty pesticides, which belonged to three different classes (herbicides, fungicides and insecticides). For the determination of pesticides by ultra-high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, the compounds were pre-concentrated in samples by solid phase extraction. Of the six slabs sampled in 2019 and 2021, three presented residues of different classes of pesticides, but below the maximum allowed values established by current Brazilian legislation.

**Keywords:** Pesticides, Water Quality, Sample Preparation, Chromatography.

## INTRODUÇÃO

A água é considerada mundialmente como um dos recursos naturais mais importantes para a manutenção da vida. Entretanto, a qualidade deste recurso encontra-se comprometida devido à grande quantidade de contaminantes lançada no meio ambiente a cada ano em decorrência de atividades antrópicas. Dentre as substâncias mais nocivas para os ecossistemas aquáticos, destacam-se agrotóxicos como inseticidas, herbicidas e fungicidas, em função da sua natureza potencialmente tóxica, persistência e bioacumulação (SOUSA et al., 2021).

Os agrotóxicos representam um grande e diversificado grupo de compostos orgânicos que desempenham um papel importante no aumento da produtividade agrícola. Contudo, apenas uma pequena porcentagem do ingrediente ativo (cerca de 5%) é absorvida pela cultura alvo e a maior parte do restante é dissipada no meio ambiente, atingindo especialmente águas superficiais e subterrâneas (SOUSA et al., 2021; PIETRZAK et al., 2019).

A contaminação dos corpos hídricos por resíduos de agrotóxicos afeta plantas e animais presentes nestes locais e próximos a eles, sendo que a influência é prejudicial não apenas para as espécies individuais, mas também para o funcionamento do ecossistema (MOJIRI et al., 2020). A preocupação aumenta quando a água é destinada para o consumo humano, uma vez que estas substâncias podem causar graves problemas de saúde, como infertilidade e câncer (SOUZA et al., 2020). Diante disso, diversos países e entidades estabelecem as concentrações máximas

permitidas para resíduos de agrotóxicos em água potável, geralmente expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (DONATO et al., 2015).

De acordo com o exposto, o monitoramento frequente dos recursos hídricos é de suma importância a fim de avaliar os riscos destes poluentes no meio ambiente e manter a contaminação gerada com o uso de agrotóxicos dentro de níveis seguros à saúde humana. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi determinar a presença e/ou concentração de 50 agrotóxicos nos lajeados que compõem a bacia hidrográfica de abastecimento da cidade de Horizontina, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul. O preparo de amostra foi realizado por extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) e a determinação dos agrotóxicos por cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em série (UHPLC-MS/MS, do inglês *ultra-high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry*).

Inicialmente, será abordado um breve referencial teórico a respeito da contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos, dando ênfase nas legislações brasileiras destinadas ao controle dos resíduos destas substâncias na água, além da técnica e da metodologia analítica comumente empregadas para a sua determinação. Após, serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a coleta das amostras de água bem como para o preparo das amostras e a determinação dos resíduos de agrotóxicos, sendo que ao final são mostrados os resultados da qualidade da água dos lajeados amostrados.

## 1 REFERENCIAL TEÓRICO

Grande parte do aumento da produção agrícola das últimas décadas está relacionada à utilização de agrotóxicos em larga escala, necessários para suprir a demanda global de alimentos e que tornou muitos países auto suficientes (NOLLET; RATHORE, 2010). Por outro lado, o uso intensivo e indiscriminado de agrotóxicos faz com que resíduos destas substâncias sejam encontrados nos alimentos (frutas, vegetais, cereais, etc.) e também no meio ambiente, provocando diversas alterações no ecossistema, em organismos não alvo, na água, no solo, no ar e, conseqüentemente, causando graves danos para o homem (SOUSA et al., 2021; KÖHNE et al., 2009).

Dentre os fatores que regem a dinâmica dos agrotóxicos no ambiente, destacam-se a estratégia de aplicação (frequência, intensidade e tipo), as condições e características ambientais (chuvas, temperatura, luz solar, ventos, tipo de vegetação e solo), assim como as propriedades físico-químicas destas substâncias (RIASCOS-FLORES et al., 2021). Outra causa, conforme já mencionado, diz respeito à eficácia da aplicação dos agrotóxicos sobre a cultura, uma vez que apenas uma fração do que é aplicado realmente irá atingir o alvo esperado (PIETRZAK et al., 2019). Nos ecossistemas aquáticos, a contaminação por agrotóxicos pode ocorrer por meio de deriva, escoamento, lixiviação e drenagem subterrânea, a partir de áreas onde ocorrem as aplicações (MOJIRI et al., 2020). Além disso, o descarte inadequado das embalagens vazias de agrotóxicos e o processo de limpeza dos equipamentos de pulverização também podem ser considerados como possíveis fontes de dispersão destas substâncias (REICHENBERGER et al., 2007).

A poluição dos recursos hídricos é especialmente preocupante quando a água é destinada para o consumo humano, visto que a ingestão de resíduos de agrotóxicos pode causar efeitos nocivos à saúde, como câncer, infertilidade, malformações, além de alterações cromossômicas relacionadas ao envelhecimento e doenças como Parkinson e Alzheimer (SOUSA et al., 2020). Diante disso, diferentes entidades internacionais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelecem concentrações máximas permitidas de agrotóxicos em água potável, geralmente em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (DONATO et al., 2015).

## 1.1 LEGISLAÇÕES BRASILEIRAS DESTINADAS AO CONTROLE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água de acordo com o uso pretendido, sendo: classe especial e classes de 1 até 4. Nesta definição, quanto maior o número da classe menor é a qualidade da água e conseqüentemente menos exigentes são os padrões ambientais. Como parâmetros orgânicos a serem observados, o documento apresenta os valores máximos permitidos (VMPs) para alguns agrotóxicos em águas doces, salobras e salinas (BRASIL, 2005). Contudo, os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo

humano, assim como o padrão nacional de potabilidade, são regulamentados pela Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2021).

O padrão de potabilidade para agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde, conforme a Portaria GM/MS Nº 888/2021, é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores máximos permitidos (VMP) de agrotóxicos em água estabelecidos no Brasil

<b>Agrotóxico</b>	<b>VMP (µg L<sup>-1</sup>)</b>
2,4 D	30
Alacloro	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbe sulfóxido	10
Aldrin + Dieldrin	0,03
Ametrina	60
Atrazina + S-Clorotriazinas (Deetil-Atrazina - Dea, Deisopropil-Atrazina - Dia e Diaminoclorotriazina -Dact)	2
Carbendazim	120
Carbofurano	7
Ciproconazol	30
Clordano	0,2
Clorotalonil	45
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	30
DDT+DDD+DDE	1
Difenoconazol	30
Dimetoato + ometoato	1,2
Diuron	20
Epoxiconazol	60
Fipronil	1,2
Flutriafol	30
Glifosato + AMPA	500
Hidroxi-Atrazina	120
Lindano (gama HCH)	2
Malationa	60
Mancozebe + ETU	8
Metamidofós + Acefato	7
Metolacloro	10
Metribuzim	25
Molinato	6
Paraquate	13
Picloram	60
Profenofós	0,3
Propargito	30
Protioconazol + ProticonazolDestio	3

Simazina	2
Tebuconazol	180
Terbufós	1,2
Tiametoxam	36
Tiodicarbe	90
Tiram	6
Trifluralina	20

Fonte: Brasil (2021).

Conforme observado na Tabela 1, a Portaria GM/MS Nº 888/2021 prevê o monitoramento de resíduos de 40 agrotóxicos e metabólitos por parte dos responsáveis pelo abastecimento público de água, sendo que as coletas de amostras para análise destas substâncias deverão considerar a avaliação dos seus usos na bacia hidrográfica do manancial de contribuição, bem como a sazonalidade das culturas (BRASIL, 2021).

### 1.1 DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

Nos últimos anos, o monitoramento da qualidade da água em relação à presença de agrotóxicos tem sido realizado principalmente por meio da cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa em série (LC-MS/MS, do inglês *liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry*) (CASADO et al., 2018; MASIÁ et al., 2014). A LC permite a separação de uma ampla variedade de substâncias, incluindo aquelas mais polares, pouco voláteis e termolábeis, sem a necessidade de etapas prévias de derivatização. Aliado a isso, o acoplamento com a MS/MS possibilita a detecção, identificação e quantificação simultânea de diversas classes de compostos em baixos níveis de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), fornecendo a seletividade e a detectabilidade necessárias para atender os critérios estabelecidos pelas legislações (CAMPANALLE et al., 2021; MASIÁ et al., 2014).

Em busca de análises mais rápidas e eficientes, muitos laboratórios utilizam a cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UHPLC). Esta técnica baseia-se nos mesmos princípios de separação da LC, porém utiliza colunas com dimensões reduzidas (5-10 cm de comprimento e diâmetros internos de 1-2,1 mm), recheadas com partículas de fase estacionária  $\leq 2 \mu\text{m}$ , as quais, juntamente com as altas velocidades lineares de fase móvel melhoram a resolução e a detectabilidade, além de reduzirem os tempos de análise. Dentre outras vantagens, destacam-se: menor

consumo de fase móvel; facilidade de transferência de métodos desenvolvidos por LC; grande variedade de colunas e equipamentos disponíveis; e menor geração de resíduos (MALDANER; JARDIM, 2012; DONATO et al., 2017).

Por outro lado, uma etapa eficiente de preparo da amostra é normalmente necessária antes da determinação no equipamento, a fim de isolar os compostos de interesse de possíveis interferentes presentes nas amostras e também para concentrar os resíduos de agrotóxicos que se encontram em baixos níveis de concentração na água. Neste contexto, a extração em fase sólida (SPE) destaca-se como um dos métodos mais empregados (SOUSA et al., 2021; DONATO et al., 2015).

Em geral, a SPE se caracteriza por quatro etapas: 1) condicionamento do cartucho com solvente adequado a fim de ativar o sorvente; 2) percolação da amostra, em que ocorre a retenção do analito; 3) lavagem do cartucho para retirar os interferentes menos retidos que o analito, com posterior secagem a vácuo para sua remoção; 4) eluição do analito com um solvente apropriado, o qual é escolhido de acordo com as características dos analitos e do sorvente (CALDAS et al., 2011).

O uso generalizado da SPE é atribuído a diversas vantagens, como a variedade de sorventes disponíveis de acordo com a natureza do analitos a serem retidos, bem como sua alta seletividade, fácil manuseio de amostras e menor consumo de solvente em relação a outros métodos (extração líquido-líquido, por exemplo). No que diz respeito aos sorventes, os cartuchos poliméricos hidrofílico-lipofílicos comercializados sob a marca Oasis HLB<sup>®</sup> destacam-se como os mais populares na análise de agrotóxicos, devido à sua adaptabilidade e eficácia para uma ampla gama de compostos com características físico-químicas variadas (ANAGNOSTOPOULOU et al., 2022).

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS**

A Tabela 2 apresenta a relação dos agrotóxicos avaliados nas amostras de água provenientes dos principais lajeados do município de Horizontina, incluindo as classes de acordo com organismo alvo e os grupos químicos dos princípios ativos envolvidos. Conforme pode ser observado, dentre os 50 compostos em estudo, 50% (25) são herbicidas, 34% (17) fungicidas e 16% (8) inseticidas.

Tabela 2 – Relação dos agrotóxicos avaliados com as respectivas classes e grupos químicos

Agrotóxicos avaliados	Classe	Grupo químico
2,4-D	Herbicida	Ácido ariloxialcanóico
Ametrina	Herbicida	Triazina
Atrazina	Herbicida	Triazina
Azoxistrobina	Fungicida	Estrobilurina
Carbaril	Inseticida	Carbamato de naftila
Carbendazim	Fungicida	Benzimidazol
Carbofurano	Inseticida	Carbamato
Carbofurano-3-hidróxido	Metabólito	Carbamato
Cianazina	Herbicida	Triazina
Clorprofam	Herbicida	Carbamato
Cresoxim-metílico	Fungicida	Estrobilurina
Difenoconazol	Fungicida	Triazol
Dimetoato	Inseticida	Organofosforado
Diurum	Herbicida	Uréia
Epoconazol	Fungicida	Triazol
Etoxissulfurom	Herbicida	Sulfonilurea
Fenamidona	Fungicida	Imidazol
Fluasifope-P-butílico	Herbicida	Ácido arilfenoxipropiônico
Flutolanil	Fungicida	Carboxamida
Imazamoxi	Herbicida	Imidazolinona
Imazapique	Herbicida	Imidazolinona
Imazapir	Herbicida	Imidazolinona
Imazaquim	Herbicida	Imidazolinona
Imazetapir	Herbicida	Imidazolinona
Imidacloprido	Inseticida	Neonicotinoide
Linuron	Herbicida	Uréia
Metalaxil	Fungicida	Acilalaninato
Metsulfuron-metílico	Herbicida	Sulfonilurea
Molinato	Herbicida	Tiocarbamato
Monolinurom	Herbicida	Fenil Uréia
Nicossulfurom	Herbicida	Sulfonilurea
Penoxsulam	Herbicida	Sulfonamida triazolopirimidina
Piraclostrobina	Fungicida	Metoxicarbamato
Pirimifós-metílico	Inseticida	Organofosforado
Profenofós	Inseticida	Organofosforado
Propanil	Herbicida	Anilida
Propiconazol	Fungicida	Triazol
Propoxur	Fungicida	Carbamato
Quincloraque	Herbicida	Ácido quinolinocarboxílico
Quizalofope-P-etílico	Herbicida	Ácido ariloxifenoxipropiônico



Saflufenacil	Herbicida	Pirimidinadiona
Simazina	Herbicida	Triazina
Tebuconazol	Fungicida	Triazol
Tetraconazol	Fungicida	Triazol
Tiabendazol	Fungicida	Benzimidazol
Tiametoxam	Inseticida	Neonicotinoide
Tiobencarbe	Herbicida	Tiocarbamato
Tolcofós-metílico	Fungicida	Hidrocarboneto aromático
Triciclazol	Fungicida	Benzotiazol
Trifloxistrobina	Fungicida	Estrobilurina

Fonte: Pesticide Properties DataBase (2022).

Soluções estoque individuais dos compostos avaliados foram preparadas na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, levando em consideração a pureza dos padrões sólidos (Dr. Ehrenstorfer, Alemanha). A massa de cada padrão sólido pesado foi solubilizada em solventes apropriados (acetonitrila ou metanol) e as soluções estoque foram armazenadas em frascos âmbar à temperatura menor que -10 °C. A partir destas soluções, preparou-se uma mistura contendo todos os agrotóxicos, na concentração 5 mg L<sup>-1</sup>, em acetonitrila. De modo similar, foram preparadas soluções individuais dos padrões atrazina d-5 (CDN Isotopes, Canadá) e trifenilfosfato (Sigma Aldrich, EUA), ambos na concentração 10 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila.

Outros materiais e reagentes utilizados seguem descritos: água em sistema Milli-Q Direct 3UV<sup>®</sup> com resistividade de 18,2 MΩ cm (Millipore, França); metanol e acetonitrila grau HPLC (Merck, Alemanha); ácido fórmico ≥ 98% (HoneyWell, Alemanha); formiato de amônio (Sigma-Aldrich, EUA); ácido acético glacial 100% (J. T. Baker, EUA); ácido fosfórico 85% (Merck, Alemanha); membrana de PTFE (47 mm e 0,45 μm de porosidade); cartuchos Oasis<sup>®</sup> HLB 60 mg/3 mL (Waters, Irlanda); sistema Vac Elut 12 Manifold (Agilent, EUA); e bomba a vácuo modelo TE-058 (Tecnal Equipamentos Científicos, Brasil).

## 2.2 COLETA DAS AMOSTRAS

As coletas das amostras de água para determinação de resíduos de agrotóxicos foram realizadas em duas datas. A primeira coleta foi em julho de 2019 e incluiu as amostras dos Lajeados Guilherme, Tamanduá e Pratos. Na segunda, realizada em maio de 2021, foram coletadas amostras dos seis lajeados que

compõem a microbacia de abastecimento da população da cidade de Horizontina/RS, sendo estes: Lajeado Guilherme, Tamanduá, Pratos, Bugre, Toldo e Bueno. Os lajeados foco deste estudo estão inseridos na Bacia Hidrográfica (U030) dos Rios Turvo – Santa Rosa – Santo Cristo, localizada na Região Hidrográfica da Bacia do Rio Uruguai e compõem a microbacia de abastecimento da população da cidade de Horizontina/RS (SEMA, 2022).

As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar e mantidas sob refrigeração desde o transporte até o momento da análise, que ocorreu dentro de um período de 7 dias e foi realizada no Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### 2.3 PREPARO DE AMOSTRA E QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS

O procedimento de preparo de amostra consistiu na utilização de SPE empregando o sorvente polimérico Oasis<sup>®</sup> HLB (60 mg/3 mL), de modo similar ao método desenvolvido por Donato et al. (2015). As amostras (100 mL) foram previamente filtradas com membrana de PTFE (47 mm e 0,45 µm de porosidade) e acidificadas a pH 2,5 com solução aquosa de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1:1, v/v). O condicionamento do cartucho foi obtido pela passagem de 3 mL de metanol, 3 mL de água ultrapura e 3 mL de água ultrapura pH 2,5. Após a percolação das amostras (vazão de 2 a 5 mL min<sup>-1</sup>), realizou-se uma etapa de lavagem com 3 mL de água ultrapura e a eluição dos analitos foi efetuada com 2 mL de metanol:acetonitrila (1:1, v/v) contendo 1% (v/v) de ácido acético. Antes da injeção cromatográfica os extratos foram diluídos duas vezes em água ultrapura para melhora da performance analítica.

Para a quantificação dos analitos foi empregada curva analítica preparada no solvente de eluição, com diluição de duas vezes em água ultrapura, nos seguintes níveis de concentração: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 µg L<sup>-1</sup>. O composto atrazina d-5 foi adicionado antes do procedimento de extração, como padrão de controle, e o trifenilfosfato foi adicionado antes da injeção no sistema cromatográfico (padrão interno), ambos na concentração final de 20 µg L<sup>-1</sup>.

### 2.3 CONDIÇÕES DO SISTEMA UHPLC-MS/MS

A determinação multirresíduo de agrotóxicos foi realizada empregando o sistema UHPLC-MS/MS, modelo XEVO TQ (Waters, EUA), sendo que para o controle de instrumentos e processamento de dados foi utilizado o software MassLynx 4.2 (Waters, EUA). O espectrômetro de massas operou com ionização por eletronebulização (ESI, do inglês *electrospray ionization*) nos modos positivo e negativo (ESI+ e ESI-) empregando monitoramento de reações selecionadas (SRM, do inglês *selected reaction monitoring*). A temperatura da fonte foi 150 °C; voltagem capilar 0,5 kV (ESI+) e 2,5 kV (ESI-); temperatura de dessolvatação 500 °C; vazão do gás de dessolvatação (N<sub>2</sub>): 600 L h<sup>-1</sup>; vazão do gás do cone (N<sub>2</sub>): 80 L h<sup>-1</sup>; e vazão do gás de colisão (Ar): 0,15 mL min<sup>-1</sup>.

A separação foi realizada de acordo com o estudo de Donato et al. (2017), empregando uma coluna cromatográfica Acquity UPLC™ BEH C18 (50 × 2,1 mm; 1,7 µm), mantida a 40 °C, e fase móvel composta por (A) água:metanol (98:2, v/v) e (B) metanol, ambas contendo 0,1% (v/v) de ácido fórmico e 5 mmol L<sup>-1</sup> de formiato de amônio. Durante o programa de eluição por gradiente a porcentagem da fase orgânica (B) foi alterada conforme segue: 0 – 0,25 min, 5% B; 7,75 min, 100% B, mantido até 8,50 min; e 8,51 min, 5% B, permanecendo constante até 10 min. A vazão foi constante em 0,225 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção foi de 10 µL.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os agrotóxicos detectados nas amostras estão apresentados na Tabela 3, juntamente com os respectivos limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) do método. Ainda, para fins de comparação, são apresentados os valores máximos de resíduos permitidos em água conforme duas legislações brasileiras vigentes: a Resolução 357 do CONAMA, de 2005, que 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; e a Portaria GM/MS Nº 888, de 2021, que trata sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Tabela 3 – Agrotóxicos detectados nas amostras de água analisadas, com os respectivos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método, e os valores máximos permitidos (VMP) conforme a Resolução 357/2005 do CONAMA e a Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde.

Compostos analisados	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				VMP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
			Guilherme Pratos (2019)	Tamanduá (2019)	Guilherme (2021)	CONAMA 357/05	GM/MS 888/21	
2,4-D	0,060	0,200	n.d.	n.d.	< LOQ	n.d.	4,0	30
Atrazina	0,006	0,020	n.d.	< LOQ	< LOQ	n.d.	2,0	2,0
Carbendazim	0,006	0,020	0,031	n.d.	0,044	n.d.	-	120
Diuron	0,006	0,020	0,078	n.d.	n.d.	< LOQ	-	20
Imidacloprido	0,012	0,040	< LOQ	< LOQ	n.d.	n.d.	-	180
Tebuconazol	0,006	0,020	n.d.	n.d.	< LOQ	n.d.	-	-
Triciclazol	0,006	0,020	n.d.	n.d.	< LOQ	n.d.	-	-

< LOQ: detectada a presença, mas os valores estão abaixo do LOQ do método; n.d.: não detectado; VMP: valores máximos permitidos; -: não há VMP definido para este composto.

A partir da Tabela 3, é possível verificar que somente para os lajeados Guilherme (2019 e 2021), Pratos (2019) e Tamanduá (2019) foi detectada a presença de resíduos de agrotóxicos durante as análises realizadas. Em relação aos compostos, apenas 7 dentre os 50 agrotóxicos avaliados foram detectados em algumas das amostras, sendo 3 herbicidas (2,4-D, atrazina e diuron), 3 fungicidas (carbendazim, tebuconazol e triciclazol) e um inseticida (imidacloprido). Os compostos carbendazim e diuron foram detectados em concentrações acima do limite de quantificação do método, porém os valores encontrados estavam abaixo do valor máximo permitido estabelecido pela Portaria Nº 888/2021 do Ministério da Saúde, em ambos os casos.

As culturas com autorização de uso para estes agrotóxicos, conforme monografias da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), estão dispostas na Tabela 4. Pode-se observar que a maioria destes compostos são indicados para as principais culturas plantadas no município: soja, milho e trigo, as quais representaram, respectivamente, 61,1%, 25,0% e 11,1% do total cultivado em 2018, segundo levantamento realizado pelo Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2020).

Cabe destacar que a partir de 08 de fevereiro de 2023 será proibida a comercialização de agrotóxicos formulados com o ingrediente ativo carbendazim, conforme Resolução da Diretoria Colegiada nº 739/2022 da Anvisa. A medida visa proteger a saúde da população e dos trabalhadores rurais, considerando os riscos decorrentes do uso deste fungicida, devido ao seu potencial de causar mutagenicidade, toxicidade para a fisiologia reprodutiva e para o desenvolvimento embrionário e neonatal. O carbendazim está entre os 20 agrotóxicos mais utilizados no Brasil, sendo que em junho de 2022 havia registro ativo de 41 produtos formulados e 33 produtos técnicos à base da substância, fabricados por 24 empresas diferentes (ANVISA, 2022).

Tabela 4 – Relação das culturas de uso autorizado para os agrotóxicos 2,4-D, atrazina e diurom (herbicidas), carbendazim, tebuconazol e triciclazol (fungicidas) e imidacloprido (inseticida).

Classe	Agrotóxico	Cultura de uso autorizado
Herbicida	2,4-D	Algodão, Arroz, Aveia, Café, Cana-de-açúcar, Centeio, Cevada, Duboisia, Eucalipto, Milheto, Milho, Pastagem, Soja, Sorgo, Trigo, Triticale
	Atrazina	Abacaxi, Cana-de-açúcar, Milho, Milheto, Pastagem, Pinus, Seringueira, Sisal, Soja, Sorgo
	Diurom	Abacaxi, Alfafa, Algodão, Banana, Cacau, Café, Cana-de-açúcar, Citros, Eucalipto, Milho, Seringueira, Soja, Trigo, Uva
Fungicida	Carbendazim	Algodão, Arroz, Cana-de-açúcar, Cevada, Citros, Feijão, Maçã, Milho, Soja, Trigo
	Tebuconazol	Abacate, Abacaxi, Abóbora, Abobrinha, Acelga, Acerola, Álamo, Alface, Algodão, Alho, Almeirão, Ameixa, Amendoim, Anonáceas, Arroz, Aveia, Banana, Batata, Batata-doce, Batata-yacon, Berinjela, Beterraba, Brócolis, Cacau, Café, Cana-de-açúcar, Canola, Caqui, Carambola, Cebola, Cenoura, Centeio, Cevada, Chalota, Chicória, Chuchu, Citros, Coco,

Couve, Couve-chinesa, Couve-de-bruxelas, Couve-flor, Cravo, Crisântemo, Cupuaçu, Ervilha, Eucalipto, Feijão, Figo, Girassol, Grão-de-bico, Gladiolo, Goiaba, Gramado, Inhame, Jiló, Lentilha, Maçã, Mamão, Mandioca, Mandioquinha-salsa, Manga, Maracujá, Maxixe, Melancia, Melão, Milheto, Milho, Morango, Mostarda, Nabo, Nectarina, Nêspera, Pepino, Pêra, Pêssego, Pimentão, Rabanete, Repolho, Rosa, Seriguela, Soja, Sorgo, Tomate, Trigo, Triticale, Uva

	Triciclazol	Arroz
Inseticida	Imidacloprido	Abacaxi, Abóbora, Abobrinha, Alface, Algodão, Alho, Almeirão, Amendoim, Arroz, Aveia, Banana, Batata, Berinjela, Brócolis, Café, Cana-de-açúcar, Cebola, Cenoura, Centeio, Cevada, Chicória, Citros, Couve, Couve-flor, Crisântemo, Eucalipto, Feijão, Fumo, Gérbera, Girassol, Goiaba, Jiló, Mamão, Mamona, Manga, Maracujá, Melancia, Melão, Milheto, Milho, Palma forrageira, Pastagens, Pepino, Pêssego, Pimentão, Pinus, Poinsétia, Repolho, Soja, Sorgo, Tomate, Trigo, Triticale, Uva

Fonte: ANVISA (2020).

Em um estudo que monitorou 20 princípios ativos de agrotóxicos em águas superficiais da cidade de Morro Redondo (região sul do Rio Grande do Sul), Caldas e colaboradores (2013) detectaram a presença de diversos compostos, tais como carbendazim, atrazina, diurom, epoxiconazol e tebuconazol. A economia da cidade baseia-se praticamente na agricultura, cujas principais culturas são pêssego, laranja, uva, figo, goiaba, maçã e tangerina.

Donato et al. (2017) realizaram o monitoramento de 62 agrotóxicos em 11 amostras de águas superficiais provenientes de diferentes bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul (região central e norte). Foram encontrados resíduos dos fungicidas

azoxistrobina, difenoconazol, propoxur, simazina e tebuconazol, bem como dos herbicidas atrazina, epoxiconazol e clomazona, na faixa de concentração de 0,06 a 0,35  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Por sua vez, Lucas et al. (2020) avaliaram a presença e a concentração de 74 princípios ativos de agrotóxicos na água do rio Jacuí e na água disponibilizada para o consumo da população no município de Cachoeira do Sul, localizado na região central do Rio Grande do Sul. No total, foram identificados 18 resíduos de agrotóxicos nas amostras analisadas, sendo o inseticida imidacloprido o de maior incidência e concentração, seguido pelos herbicidas clomazona e quincloraque.

O Sul do Brasil destaca-se como uma das regiões que mais utiliza agrotóxicos, sendo que o Rio Grande do Sul é responsável por aproximadamente 11% do volume total consumido no país (IBAMA, 2018). No estado, o monitoramento da água em relação à presença de agrotóxicos é realizado por meio do Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (VIGIAGUA). Este programa desenvolve ações de vigilância no contexto da promoção da saúde, bem como ações de prevenção dos riscos relacionados a doenças e agravos de transmissão hídrica (BRASIL, 2011). No entanto, medidas que promovam a remoção destes compostos na água, bem como alternativas ao modelo agrícola convencional precisam ser desenvolvidas e ampliadas, a fim de promover a redução ou eliminação do uso dos agrotóxicos e proteção da saúde e meio ambiente (LUCAS et al., 2020).

## CONCLUSÃO

O procedimento de SPE empregando sorvente polimérico Oasis<sup>®</sup> HLB e a técnica de UHPLC-MS/MS mostraram-se adequados para a determinação multirresíduo de agrotóxicos em água, fornecendo elevada detectabilidade e seletividade. Através dos resultados obtidos pode-se observar que uma pequena quantidade de agrotóxicos foi identificada nos lajeados amostrados e ainda, que estes apresentaram baixas concentrações de resíduo, bem inferiores aos valores máximos aceitáveis pelas legislações vigentes. Entretanto, destaca-se sobre a necessidade de realização de novas coletas e análises em diferentes épocas do ano como forma de monitoramento e avaliação contínua da qualidade dos lajeados do município de Horizontina.

## REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência de Vigilância Sanitária. **Notícias - Carbendazim: Anvisa concluiu processo de reavaliação e mantém o banimento.** Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2022/carbendazim-anvisa-concluiu-processo-de-reavaliacao-e-mantem-o-banimento>. Acesso em: 09 ago. 2022.

ANVISA. Agência de Vigilância Sanitária. **Monografias autorizadas.** Atualizado em 25/11/2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>. Acesso em: 01 ago. 2022.

ANAGNOSTOPOULOU, K.; NANNOU, C.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D. Overarching issues on relevant pesticide transformation products in the aquatic environment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 815, p. 152863, 2022.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 8 jan. 2002.

BRASIL. 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, DF, 18 mar. 2005.

BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 14 dez. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Monitoramento de Agrotóxicos na Água para Consumo Humano no Brasil, 2013. Boletim Epidemiológico, v. 47, nº 12, 2016.

BRASIL. Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 07 mai. 2021.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS,



M. L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduo de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, p. 1604-1617, 2011.

CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; GUILHERME, J. R.; SILVEIRA, N.A. K.; SCARRONI, A. L. V.; PRIMEL, E. G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5855-5863, 2013.

CAMPANALLE, C.; MASSARELLI, C.; LOSACCO, D.; BISACCIA, D.; TROZZI, M.; URICCHIO, V. F. The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical criticalities: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 144, p. 116423, 2021.

CASADO, J.; D. SANTILLO, D.; JOHNSTON, P. Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 1024, p. 1-17, 2018.

DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MUNARETTO, J. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a multiresidue method for pesticide analysis in drinking water by solid-phase extraction and determination by gas and liquid chromatography with triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 2077-2087, 2015.

DONATO, F. F.; BANDEIRA, N. M. G.; SANTOS, G. C.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Evaluation of the rotating disk sorptive extraction (RDSE) technique with polymeric sorbent for multiresidue determination of pesticides in water by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1516, p. 54-63, 2017.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. 2018. **Relatório de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 04 ago. 2022.

KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S.; ŠIMUNEK, J. A review of model applications for structured soils: b) Pesticides transport. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 104, p. 36-60, 2009.

LUCAS, E. V.; BERNARDO, J. T.; MESQUITA, M. O.; SCHIMTZ, J. A. K. **Research, Society and Development**, v. 9, p. e242997128, 2020.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. UHPLC – Uma abordagem atual: desenvolvimentos e desafios recentes. **Scientia Chromatographica**, v. 4, p. 197-207, 2012.

MASIÁ, A.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography–mass spectrometry. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 2, p. 1-14, 2014.

MOJIRI, A.; ZHOU, J. L.; ROBINSON, B.; OHASHI, A.; OZAKI, N.; KINDAICHI, T.; FARRAJI, H.; VAKILI, M. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, p. 126646, 2020.

NOLLET, L. M. L.; RATHORE, H. S. (Ed.) **Handbook of Pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010.

Pesticide Properties DataBase - University of Hertfordshire. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>. Acesso em: 04 abr. 2022.

PIETRZAK, D.; WATOR, K.; PEKALA, D.; WÓJCIK, J.; CHOCHOREK, A.; KMIECIK, E.; KANIA, J. LC-MS/MS method validation for determination of selected neonicotinoids in groundwater for the purpose of a column experiment. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, p. 424-431, 2019.

REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H. G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. **Science of the Total Environment**, v. 384, p. 1-35, 2007.

RIASCOS-FLORES, L. BRUNEEL, S.; VAN DER HEYDEN, C.; DEKNOCK, A.; VAN ECHELHOEL, W.; FORIO, M. A. E.; SAEYER, N.; BERGHE, W.; SPANOGHE, P.; BERMUDEZ, R.; DOMINGUEZ-GRANDA, L.; GOETHALS, P. Polluted paradise: Occurrence of pesticide residues within the urban coastal zones of Santa Cruz and Isabela (Galapagos, Ecuador). **Science of the Total Environment**, v. 763, p. 142956, 2021.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Perfil das cidades gaúchas** – Horizontina. 2020. Disponível em: [https://datasebrae.com.br/municipios/rs/Perfil\\_Cidades\\_Gauchas-Horizontina.pdf](https://datasebrae.com.br/municipios/rs/Perfil_Cidades_Gauchas-Horizontina.pdf). Acesso em: 01 ago. 2022.

SEMA/RS. Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. **U030 - Bacia Hidrográfica dos Rios Turvo** – Santa Rosa – Santo Cristo. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br>. Acesso em: 04 abr. 2022.

SOUSA, J. S.; NASCIMENTO, H. O.; GOMES, H. O.; NASCIMENTO, R. F. Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 168, p. 106359, 2021.

SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; BASETTI, F. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 22-37, 2020.